

415

Akademie der Wissenschaften in Wien  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Seite	
Ab-	287
.. .	297
Über-	
ung.	
arch-	
und	
stoff,	
.. .	305
Prins,	319
der	
.. .	339
401	
toff-	
.. .	405
ung.	
(n.) .	423
rius	
Fr. .	443
.. .	455
(Mit	
.. .	467
kro-	
ext-	
.. .	477
in	
Die	
ngs-	
.. .	499
ten	
tem	
Mit	
.. .	543
ans	
.. .	555
hen	
.. .	573
1-1,	
.. .	583
do.	
bo-	
ren	
.. .	603
613	
ten	
ne	
.. .	631

LIBRARY  
OCT 13 1920  
UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARIES  
Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie  
der Wissenschaften

41. Band, 1. Heft

(Mit 32 Textfiguren)

(Ausgegeben am 8. Juni 1920)

Wien, 1920

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

## Inhalt

Seite

<p><b>Kremann R. und Marktl H.</b>, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXIII. Mitteilung.          Das binäre System Antipyrin—Benzoësäure. (Mit 1 Textfigur.) . . . . .</p> <p>— und <b>Slovak F.</b>, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXIV. Mitteilung. Die binären Systeme von Akridin und Phenolen. (Mit 6 Textfiguren.) . . . . .</p> <p>— und <b>Slovak F.</b>, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXV. Mitteilung. Die binären Systeme von Carbazol und Phenolen. (Mit 11 Textfiguren.) . . . . .</p> <p>— und <b>Marktl H.</b>, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXVI. Mitteilung. Die binären Systeme von Acetophenon, beziehungsweise Benzophenon mit Phenolen und ihren Derivaten. (Mit 14 Textfiguren.) . . . . .</p>	<p style="margin-right: 10px;">1</p> <p style="margin-right: 10px;">5</p> <p style="margin-right: 10px;">23</p> <p style="margin-right: 10px;">43</p>
--	---

### Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

**Späth E. und Sobel Ph.**, Neue Synthesen des Hordenins.

**Kurtenäcker A.**, Kinetische Untersuchung von Reaktionen der salpetrigen Säure, insbesondere mit Halogensauerstoffsäuren.

**Smodlaka N.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXIX. Abhandlung: Über die Veresterung der 4-Dimethylaminoisophtalsäure.

**Meyer H.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXX. Abhandlung: Über die Veresterung der 4-Azetamino-*i*-phtalsäure.

**Taub J.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXI. Abhandlung: Über die Veresterung der 4-Methylamino-*i*-phtalsäure.

**Axer Ph.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXII. Abhandlung: Über 4-Nitro-*i*-phtalsäure und die Reduktion ihrer Estersäuren zu 4-Amino-*i*-phtalester-säuren.

**Wegscheider R.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXIII. Abhandlung: Über die Veresterung der Aminodicarbonsäuren.

**Wegscheider R.**, Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXXIV. Abhandlung: Über Affinitätskonstanten und Veresterung der Pyridincarbonsäuren.

**Gerhardt O.**, Zur Kenntnis der Hydrazone und Azine. I. Teil. Gefärbte Ketazine.

**Hönig M. und Fuchs W.**, Untersuchungen über Lignin. III. Gewinnung einer Gerbsäure aus den Lignosulfosäuren.

Wäre diese letztere Verbindung möglich, so dürfte Benzoesäure mit Antipyrin nur ein einziges Phasenequilibrium aufweisen. Es liegt also, wie aus Tabelle I mitzusehen und in Fig. 1 ersichtlich, dass es sich periodisch in Salicylsäure-Benzoesäure-Antipyrin-Salicylsäure-Salicylsäure-Mischung nach oben geht.

## Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

### XXIII. Mitteilung

#### Das binäre System Antipyrin—Benzoesäure

Von

Robert Kremann und Hermann Markl

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut  
der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur)

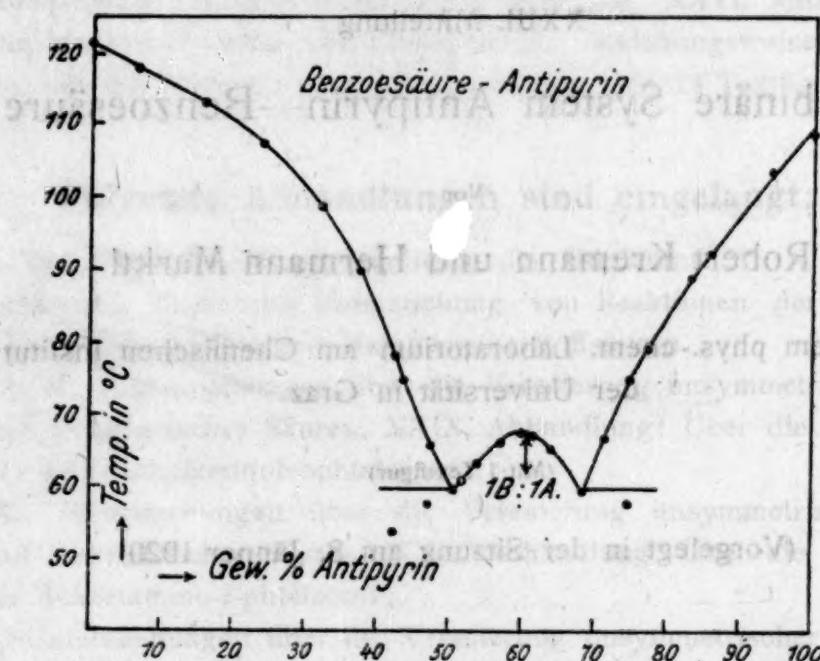
(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1920)

Salicylsäure, die *o*-Oxybenzoesäure, gibt mit Antipyrin ausschließlich eine Verbindung äquimolekularer Zusammensetzung der Komponenten im festen Zustande, das bekannte Salipyrin, wie sich aus dem Zustandsdiagramm des Systems Antipyrin—Salicylsäure ergibt.<sup>1</sup>

Nach den landläufigen Ansichten ist es wahrscheinlich, daß als Träger der Verbindungsähnlichkeit der Salicylsäure mit Antipyrin die Carboxylgruppe aufzufassen ist. Doch wäre es nicht unmöglich, daß auch die OH-Gruppe der Salicylsäure als Träger der Verbindungsähnlichkeit mit Antipyrin in den Vordergrund tritt, da andererseits auch Phenol und Antipyrin eine äquimolekulare Verbindung im festen Zustand bilden.

<sup>1</sup> XIX. Mitteilung dieser Folge. R. Kremann und O. Haas, Monatsh. f. Chemie, 39.

Wäre diese letztere Vermutung richtig, so dürfte Benzoesäure mit Antipyrin nur ein einfaches Eutektikum aufweisen. Es liegt aber, wie aus unseren in Tabelle I mitgeteilten und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsdaten hervorgeht, im System Benzoesäure—Antipyrin eine äquimolekulare Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkte von 66° vor, für die sich ein Gehalt von 60·6 Gewichtsprozent Antipyrin berechnet. Eine Schmelze dieser Zusammensetzung entspricht dem Maximum der Schmelzlinie der Verbindung.



Wir kommen also zum Schluß, daß bei der Bildung von Salipyrin in erster Linie die Carboxylgruppe als Träger der Verbindungsähigkeit anzusprechen ist und eine allfällige schwächere Wirkung der OH-Gruppe jedenfalls in den Hintergrund tritt. Erst wenn die OH-Gruppe allein vorhanden ist, wird diese, wie es z. B. im System Phenol—Antipyrin der Fall ist, der Träger der Verbindungsähigkeit. Der Dissoziationsgrad (entsprechend dem Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve der betreffenden Verbindung) ist jedenfalls am geringsten bei der Verbindung Salicylsäure—Antipyrin, un wesentlich größer bei der Verbindung Benzoesäure—Antipyrin, jedoch merklich größer bei der Verbindung Phenol—Antipyrin.

Tabelle I.  
System Antipyrin—Benzoësäure.

a) Menge: Benzoësäure 5.039 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	5.039	0.0	121.0°
0.355	5.394	6.5	118.1
0.963	6.002	16.0	113.2
1.588	6.627	23.9	107.5
2.388	7.427	32.2	98.8
3.042	8.081	37.6	90.0
3.917	8.956	43.7	75.01

<sup>1</sup> Bei weiterem Zusatz trat die Krystallisation eines neuen Bodenkörpers erst nach starker Unterkühlung ein. Die genaue Festlegung der Temperatur der primären Krystallisation konnte bei dieser Versuchsreihe nicht durchgeführt werden. Die erstarrte Schmelze wurde vielmehr zu Impfkeimen für andere Versuchsreihen in dem dem hier untersuchten Konzentrationsintervall folgenden benutzt.

b) Menge: Antipyrin 4.004 g.

Zusatz von Benzoësäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.004	100.0	109.1°
0.239	4.243	94.3	103.5
0.643	4.647	86.1	92.6
1.154	5.158	77.7	79.5
1.583	5.587	71.7	67.0
2.253	6.257	63.9	65.5
2.662	6.666	60.0	67.8
3.385	7.389	54.2	63.3
3.869	7.873	50.9	59.7
4.454	8.458	47.3	65.81
5.449	9.453	42.3	78.2 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57.8°

<sup>2</sup> > > > > 54.0°

## Zu Tabelle I.

c) Menge: Antipyrin 3.000 g.

Zusatz von Benzoësäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0.600	3.600	83.5	89.2°
1.004	4.004	74.9	75.0°
1.386	4.386	68.3	59.5°
1.887	4.887	61.3	67.2
2.251	5.251	57.1	66.5
2.830	5.830	51.4	61.0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58.0°<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Diese Beobachtung, wie der Umstand, daß die Zahl der im festen Zustand sich abscheidenden Verbindungen im System Phenol—Antipyrin größer zu sein scheint als in den Systemen der beiden obgenannten Säuren mit Antipyrin, in denen ausschließlich je eine äquimolekulare Verbindung vorliegt, zeigen deutlich, daß die Totalaffinität des Phenols zu Antipyrin eine merklich kleinere ist als die der beiden Säuren zu Antipyrin.

Andrerseits dürfte jedenfalls die Einführung der OH-Gruppe in der Orthostellung in die Benzoësäure deren Totalaffinität, wenn auch nur um geringes erhöhen.

Das Eutektikum der Verbindung Antipyrin—Benzoësäure mit Antipyrin liegt bei 59.5° und 63.5 Gewichtsprozent Antipyrin, das Eutektikum mit Benzoësäure gleichfalls bei 59.5° und 50.5 Gewichtsprozent Antipyrin. Die Krystallisation der Verbindung unterliegt starken Überschreitungsscheinungen, was die Ursache ist, daß die Haltpunkte der sekundären Krystallisation tiefer liegen als den wahren eutektischen Temperaturen entspricht, wie sie sich bei primärer Krystallisation im eutektischen Punkt realisieren lassen.

## XXIV. Mitteilung

## Die binären Systeme von Akradin mit Phenolen

Von

Robert Kremann und Ferdinand Slovák

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut der  
Universität in Graz

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1920)

Aus den bisherigen Untersuchungen geht, wie schon des öfteren ausgeführt, hervor, daß Phenole mit Aminen zu Verbindungen zusammentreten, und zwar dermaßen, daß sich bei normaler Betätigung der Valenzkraftfelder je eine OH-Gruppe an je eine Aminogruppe zu binden vermag.

Es entsprechen also dem Normaltypus Verbindungen von

1 Mol einwertiger Phenole und 1 Mol einwertiger Aminen.

2 » » 1 » 1 » zweiwertiger Amine.

1 » zweiwertiger » 2 » einwertiger Aminen.

usf., soferne nicht durch sekundäre Einflüsse (sterische Valenzbehinderung usw.) eine Verminderung der gegenseitigen Aufnahmefähigkeit der beiden Komponenten zu solchen Verbindungen zutage tritt.

So wirkt beispielsweise Pyrogallol Aminen gegenüber nur wie ein zweiwertiges Phenol.<sup>1</sup>

Siehe XIV. Mitteilung, von R. Kremann und L. Zechner, Monatsh. f. Chemie.

Es schien uns nun von Interesse, das Verhalten relativ einfach gebauter zyklischer Aminbasen Phenolen gegenüber zu untersuchen, nachdem R. Kremann und O. Haas gezeigt hatten, daß beispielsweise im Antipyrin bei voller Betätigung der gelockerten Valenzelektronen je drei Valenzkraftfelder sich der OH-Gruppe in Phenolen gegenüber betätigen zu können scheinen.<sup>1</sup>

Nach Versuchen von Bramley<sup>2</sup> gibt Pyridin mit Phenol, den drei isomeren Kresolen und *o*-Chlorphenol äquimolekulare Verbindungen.

Das Chinolin gibt jedoch mit Phenol zwei Verbindungen im festen Zustande der Zusammensetzung:

2 Mol Phenol : 3 Chinolin,

2 Mol Phenol : 1 Chinolin.

Nach den Ausführungen in früheren Mitteilungen<sup>3</sup> dürfen wir aus diesem unterschiedlichen Verhalten auf eine Verminderung der Totalaffinität im System Phenol—Chinolin gegenüber der im System Phenol—Pyridin schließen.

Hierfür spricht auch der Umstand, daß, wenn man die Einzelnaffinität des Phenols durch Einführung der elektronegativen Chlorgruppe und damit die Totalaffinität des Systems Phenol—Chinolin steigert, im System *o*-Chlorphenol—Chinolin, wie im System Pyridin—Phenol nach Bramley wieder eine äquimolekulare Verbindung vorliegt.

Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, das Verhalten des Akridins Phenolen gegenüber zu studieren, zu untersuchen, ob und wie weit eine weitere Verminderung der Einzelnaffinität beim Übergang von Chinolin zu Akridin Phenolen gegenüber eintritt.

Wir haben, wie aus Fig. 1 ersichtlich, feststellen können, daß sich Akridin Phenol gegenüber ebenso verhält wie Chinolin.

<sup>1</sup> Siehe R. Kremann und O. Haas, XIX. Mitteilung.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc., Bd. 109, p. 469 bis 496.

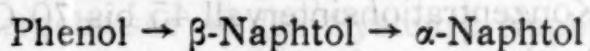
<sup>3</sup> Siehe XI. Mitteilung von R. Kremann und Petritscheck, Monatsh. f. Chemie, Bd. 38, p. 405, 1917.

Es liegen auch hier zwei Verbindungen vor der analogen Zusammensetzung:

2 Mol Phenol : 3 Akridin,

2 Mol Phenol : 1 Akridin.

Auch in den Systemen von Akridin und den beiden Naphtolen liegen, wie Fig. 2 und 3 es zeigen, je zwei Verbindungen der Komponenten im festen Zustand vor. Doch unterscheidet sich einmal die Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen in beiden Fällen von der Zusammensetzung der beiden Verbindungen des Phenols mit Akridin, zum zweiten haben die akridinärmeren Verbindungen der beiden Naphtole je eine verschiedene Zusammensetzung. Während 1 Mol Akridin 2 Mol Phenol aufzunehmen vermag, kann es gewissermaßen nur mehr 1·5 Mol  $\beta$ -Naphtol (da die Zusammensetzung dieser Verbindungen 3 Mol  $\beta$ -Naphtol + 2 Mol Akridin entspricht), beziehungsweise nur 1 Mol  $\alpha$ -Naphtol aufnehmen. Die Einzelnaffinität der genannten drei Stoffe Akridin gegenüber nimmt demnach in der Reihenfolge



ab. Es zeigt dieses Beispiel also wiederum die bereits früher beobachtete und ausgeführte Tatsache,<sup>1</sup> daß  $\beta$ -Naphtol cet. par. eine größere Neigung zur Bildung von Verbindungen aufweist als das  $\alpha$ -Naphtol. Was nun die akridinreicheren Verbindungen in diesen beiden Systemen anlangt, so haben sie beide die gleiche Zusammensetzung von

2 Mol Akridin und 1 Mol  $\alpha$ -Naphtol, beziehungsweise

2 Mol Akridin und 1 Mol  $\beta$ -Naphtol.

Im Vergleich zur akridinreicherer Verbindung mit Phenol der Zusammensetzung 3 Mol Akridin — 2 Mol Phenol, sieht man, daß auch in bezug auf diese Verbindung die Neigung des Akridins zur Aufnahme der beiden Naphtole eine weitaus geringere ist, als zur Aufnahme von Phenol, was übrigens auch aus der Tatsache hervorgeht, daß die akridinreicherer

<sup>1</sup> XIII. Mitteilung von R. Kremann und W. Strohschneider, Monatshefte f. Chemie, Bd. 39, p. 505 bis 570.

Verbindungen der beiden Naphtole im Schmelzfluß ziemlich weitgehend dissoziiert erscheinen.

Die Zustandsdiagramme der drei isomeren Dioxybenzole mit Akridin sind in den Fig. 4 bis 6 graphisch dargestellt. Man sieht, daß hier ausnahmslos nur je eine Verbindung der beiden Komponenten im festen Zustande vorliegt. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist die folgende:

2 Mol Akridin und 1 Mol Hydrochinon, beziehungsweise

2 Mol Akridin und 1 Mol Resorcin;

d. h. jede der beiden OH-Gruppen vermag je 1 Mol Akridin zu binden.

Eine Änderung in der Zusammensetzung dieser Verbindungen tritt ein beim System Brenzkatechin—Akridin, jedenfalls beeinflußt durch die sterische Valenzbehinderung der beiden OH-Gruppen in der *o*-Stellung, indem 1 Mol Brenzkatechin nur 1 Mol Akridin zu binden vermag.

Bemerkt soll nur werden, daß im System Resorcin—Akridin sich zweifelsohne eine weitergehende sekundäre Reaktion abspielt, die im Konzentrationsintervall 45 bis 70 Gewichtsprozent Akridin eine Bestimmung der primären Krystallisation unmöglich macht. Doch ist das Auftreten einer weiteren Primärverbindung außer der erwähnten nach dem Verlauf des realisierbaren Teiles des Zustandsdiagrammes nicht anzunehmen.

### Experimenteller Teil.

#### I. Die binären Systeme von Akridin mit Phenol, beziehungsweise den beiden isomeren Naphtolen.

Aus den in Tabelle I wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsdaten geht hervor, daß im System Phenol—Akridin außer den beiden Komponenten zwei Verbindungen als Bodenkörper vorliegen. Beide Verbindungen zeichnen sich durch homogene maximale Schmelzpunkte aus.

Bei der phenolreicherem Verbindung vom Schmelzpunkte von rund  $87^\circ$  liegt das Maximum des ihr entsprechenden

Aste der Schmelzlinie bei einer Zusammensetzung, die einer Verbindung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Akridin entspricht, für die sich ein Akridingehalt von 48·8 Gewichtsprozent Akridin berechnet. Die phenolärmere Verbindung weist auf dem ihr entsprechenden Aste des Zustandsdiagrammes ein Maximum bei 101° und bei einem Gehalt der Schmelze auf, der der Zusammensetzung der Verbindung 2 Mol Phenol + 3 Mol Akridin entspricht, für die sich ein Gehalt von 74·1 Gewichtsprozent Akridin berechnet. Die hier in Betracht kommenden drei Eutektika haben die folgende Lage:

Es liegt das Eutektikum zwischen:

Phenol und der Verbindung 2 Phenol + 1 Akridin bei 36° und 6·5 Gewichtsprozent Akridin;

der Verbindung 2 Phenol + 1 Akridin und der Verbindung 2 Phenol + 3 Akridin bei 83° und 55·0 Gewichtsprozent Akridin;

der Verbindung 2 Phenol + 3 Akridin und Akridin bei 87·5° und 87·0 Gewichtsprozent Akridin.

Die Versuchsergebnisse mit dem System  $\beta$ -Naphtol—Akridin sind in Tabelle II wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Auch in diesem System liegen zwei Verbindungen vor. Der  $\beta$ -naphtolreicheren Verbindung entspricht ein durch ein Maximum bei 135° und rund 45 Gewichtsprozent Akridin gehender Ast der Schmelzlinie.

Da einer Verbindung von 3 Mol  $\beta$ -Naphtol und 2 Mol Akridin ein Gehalt von 45·3 Gewichtsprozent Akridin entspricht, dürfen wir der  $\beta$ -naphtolreicheren Verbindung diese Zusammensetzung einwandfrei zusprechen.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit  $\beta$ -Naphtol liegt bei 110° und 15% Akridin. Die akridinärmere Verbindung zeichnet sich durch einen Umwandlungspunkt bei 96° und 76% Akridin aus. Aus der flachen Einmündung in den Umwandlungspunkt dürfen wir schließen, daß die Zusammensetzung dieser akridinreicheren Verbindung nur unerheblich von der dem Umwandlungspunkt entsprechenden Zusammensetzung sich unterscheiden dürfte.

**Tabelle I.**  
**System Akridin—Phenol.**

*a) Menge: Akridin 3·000 g.*

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	106·5°
0·217	3·217	93·2	96·5
0·513	3·513	85·3	90·51
0·867	3·867	77·6	99·8
1·359	4·359	68·8	99·3
1·902	4·902	61·1	91·5
2·545	5·545	54·1	84·5
3·354	6·354	47·2	86·2
4·410	7·410	40·4	83·8
5·521	8·521	35·2	79·0
6·632	9·632	31·1	75·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·5°

*b) Menge: Phenol 3·000 g.*

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	40·5°
0·119	3·119	3·8	38·8
0·371	3·371	11·0	43·51
0·723	3·723	19·4	58·02
1·005	4·005	25·0	68·0
1·496	4·496	33·2	77·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36·5°

<sup>2</sup> > > > > > 35·8°

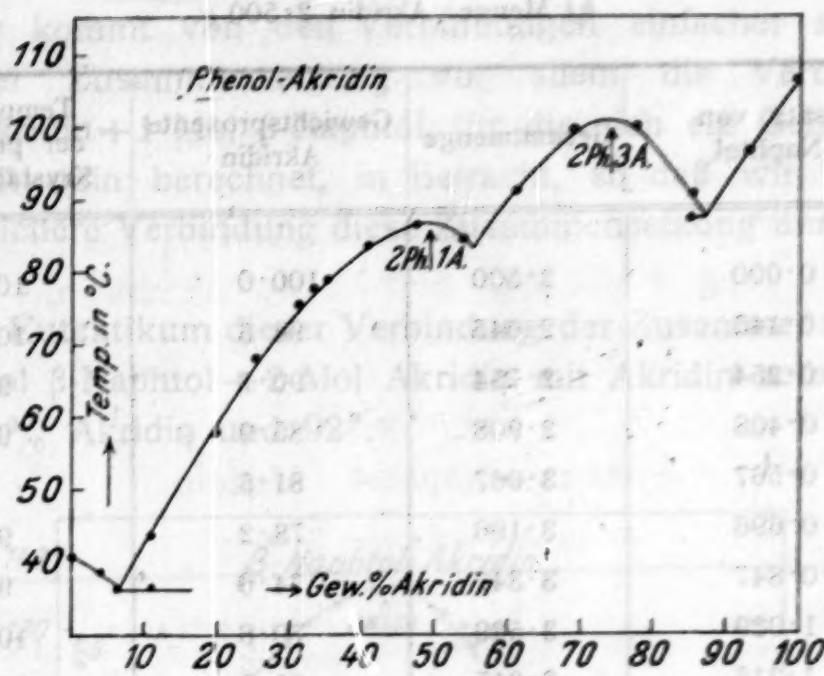


Fig. 1.

**Tabelle II.**  
**System Akridin- $\beta$ -Naphtol.**

a) Menge: Akridin 3.000 g.

Zusatz von $\beta$ -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	106.5°
0.157	3.157	95.0	101.5
0.434	3.434	87.3	92.7 <sup>3</sup>
0.723	3.723	80.5	94.5 <sup>1</sup>
1.156	4.156	72.1	103.0 <sup>2</sup>
1.634	4.634	64.7	117.0
2.207	5.207	57.6	127.1
2.612	5.612	53.4	132.1
3.208	6.208	48.3	135.0
3.884	6.884	43.5	135.0
4.768	7.768	38.6	133.1
5.672	8.672	34.6	130.5
6.484	9.484	31.6	127.5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92.5°

2      &gt;      &gt;      &gt;      &gt;      &gt; 95.5°

3 Gleichzeitige sekundäre eutektische Krystallisation.

Tabelle I.

## System Akridin—Phenol.

a) Menge: Akridin 3.000 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	106.5°
0.217	3.217	93.2	96.5
0.513	3.513	85.3	90.5 <sup>1</sup>
0.867	3.867	77.6	99.8
1.359	4.359	68.8	99.3
1.902	4.902	61.1	91.5
2.545	5.545	54.1	84.5
3.354	6.354	47.2	86.2
4.410	7.410	40.4	83.8
5.521	8.521	35.2	79.0
6.632	9.632	31.1	75.5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87.5°

b) Menge: Phenol 3.000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	40.5°
0.119	3.119	3.8	38.8
0.371	3.371	11.0	43.5 <sup>1</sup>
0.723	3.723	19.4	58.0 <sup>2</sup>
1.005	4.005	25.0	68.0
1.496	4.496	33.2	77.5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36.5°<sup>2</sup> > > > > > 35.8°

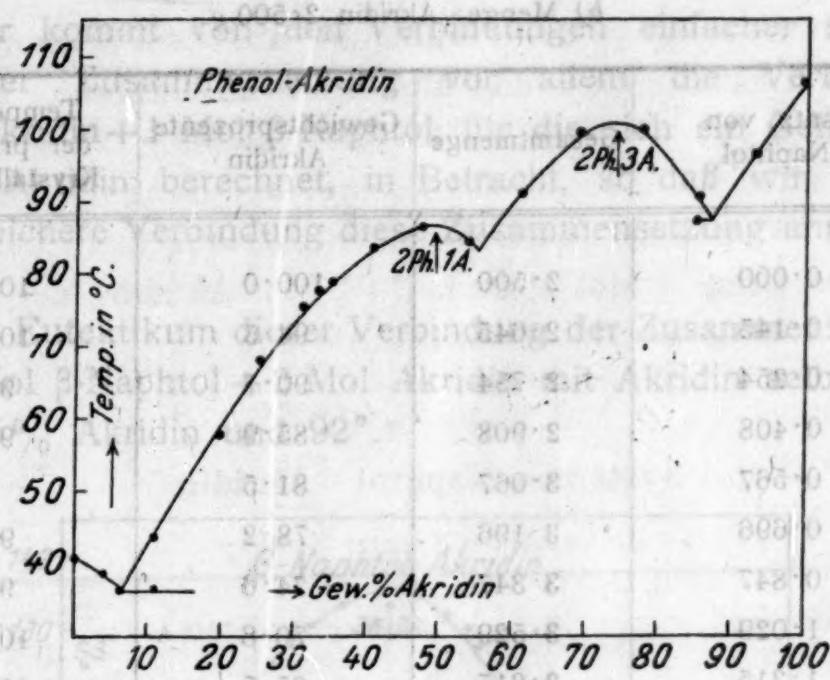


Fig. 1.

**Tabelle II.**  
**System Akridin- $\beta$ -Naphtol.**

a) Menge: Akridin 3.000 g.

Zusatz von $\beta$ -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	106.5°
0.157	3.157	95.0	101.5
0.434	3.434	87.3	92.7 <sup>3</sup>
0.723	3.723	80.5	94.5 <sup>1</sup>
1.156	4.156	72.1	103.0 <sup>2</sup>
1.634	4.634	64.7	117.0
2.207	5.207	57.6	127.1
2.612	5.612	53.4	132.1
3.208	6.208	48.3	135.0
3.884	6.884	43.5	135.0
4.768	7.768	38.6	133.1
5.672	8.672	34.6	130.5
6.484	9.484	31.6	127.5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92.5°

2 Mol-Akridin zusprechen, d. h. 95.5°

3 Gleichzeitige sekundäre eutektische Krystallisation.

b) Menge: Akridin 2·500 g.

Zusatz von $\beta$ -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	106·5°
0·145	2·645	94·5	101·5
0·254	2·754	90·7	97·2
0·408	2·908	85·9	92·51
0·567	3·067	81·5	—2
0·696	3·196	78·2	95·8
0·847	3·347	74·6	95·9
1·029	3·529	70·8	105·5
1·315	3·815	65·5	112·0
1·965	4·465	55·9	131·1
2·589	5·089	49·1	135·1

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·8°

c) Menge:  $\beta$ -Naphtol 3·000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·125	3·125	4·0	118·1
0·508	3·508	14·4	110·0
0·763	3·763	20·2	114·01
1·042	4·042	25·7	122·0
1·552	4·552	34·0	130·6
0·781	3·781	18·1	109·8°

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 109·8°

Hier kommt von den Verbindungen einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung vor allem die Verbindung 2 Mol Akridin + 1 Mol  $\beta$ -Naphtol, für die sich ein Gehalt von 71·6% Akridin berechnet, in Betracht, so daß wir für die akridinreichere Verbindung diese Zusammensetzung annehmen dürfen.

Das Eutektikum dieser Verbindung der Zusammensetzung von 1 Mol  $\beta$ -Naphtol + 2 Mol Akridin mit Akridin selbst liegt bei 87·5% Akridin und 92°.

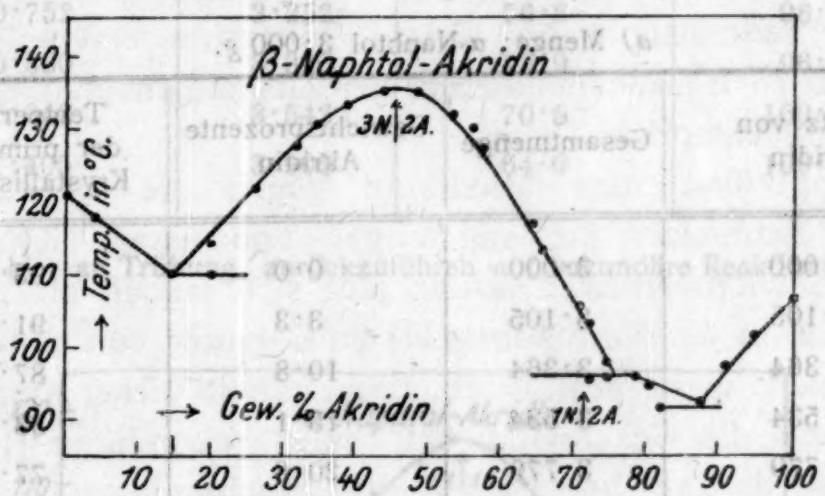


Fig. 2.

Auch im System  $\alpha$ -Naphtol, dessen Zustandsdiagramm auf Grund der Daten von Tabelle III in Fig. 3 wiedergegeben ist, liegen zwei Verbindungen vor, von denen sich die  $\alpha$ -naphtolreichere Verbindung durch einen homogenen maximalen Schmelzpunkt bei 115·5° und rund 55 Gewichtsprozent Akridin, die  $\alpha$ -naphtolärmere Verbindung durch einen Umwandlungspunkt bei 73% Akridin und rund 97° auszeichnet.

Die Zusammensetzung des Maximums entspricht einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von 55·4% Akridin berechnet.

Für die durch den Umwandlungspunkt ausgezeichnete akridinreichere Verbindung gilt das gleiche wie für die akridinreichere Verbindung des  $\beta$ -Naphtols. Wir dürfen auch dieser Verbindung eine Zusammensetzung von 1 Mol  $\alpha$ -Naphtol und 2 Mol Akridin zusprechen, der ein Gehalt von 71·6% Akridin entspricht. In beiden Fällen läßt sich der exakte Nachweis für

die Zusammensetzung der Verbindung aus dem Maximum der Umwandlungshaltzeiten deshalb nicht durchführen, weil die Geschwindigkeit der sekundären Umwandlung zu gering ist. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit  $\alpha$ -Naphtol liegt bei  $73^\circ$  und 25 Gewichtsprozent Akridin, das Eutektikum der Verbindung 1 Mol  $\alpha$ -Naphtol + 2 Mol Akridin mit Akridin bei  $94^\circ$  und 89 Gewichtsprozent Akridin.

Tabelle III.  
System  $\alpha$ -Naphtol—Akridin.

a) Menge:  $\alpha$ -Naphtol 3.000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	93.10
0.105	3.105	3.3	91.9
0.364	3.364	10.8	87.5
0.534	3.534	15.1	83.6
0.779	3.779	20.6	77.5
1.143	4.134	27.5	79.01
1.669	4.669	35.7	98.5
2.326	5.326	43.6	108.0
2.884	5.884	49.0	112.8
3.619	6.619	54.6	115.5
4.555	7.555	60.2	113.8 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $73.1^\circ$

<sup>2</sup> Von hier an Trübung der Schmelze, bedingt durch sekundäre Reaktion.

b) Menge: Akridin 3.000 g.

Zusatz von $\alpha$ -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	106.5°
0.298	3.298	90.9	97.3
0.486	3.486	86.0	94.2
0.652	3.652	82.1	95.5
0.894	3.894	77.0	96.5
1.287	4.287	69.9	102.5

c) Menge: Akridin 2.500 g.

Zusatz von α-Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	2.500	100.0	106.5°
0.151	2.651	94.3	98.9
0.309	2.809	88.9	92.5
0.436	2.936	85.1	95.0
0.603	3.103	80.5	96.2
0.752	3.252	76.8	96.1
0.880	3.380	73.9	96.51
1.042	3.542	70.5	100.5
1.405	3.905	64.0	109.5

1 Von hier an Trübung, zurückzuführen auf sekundäre Reaktion.

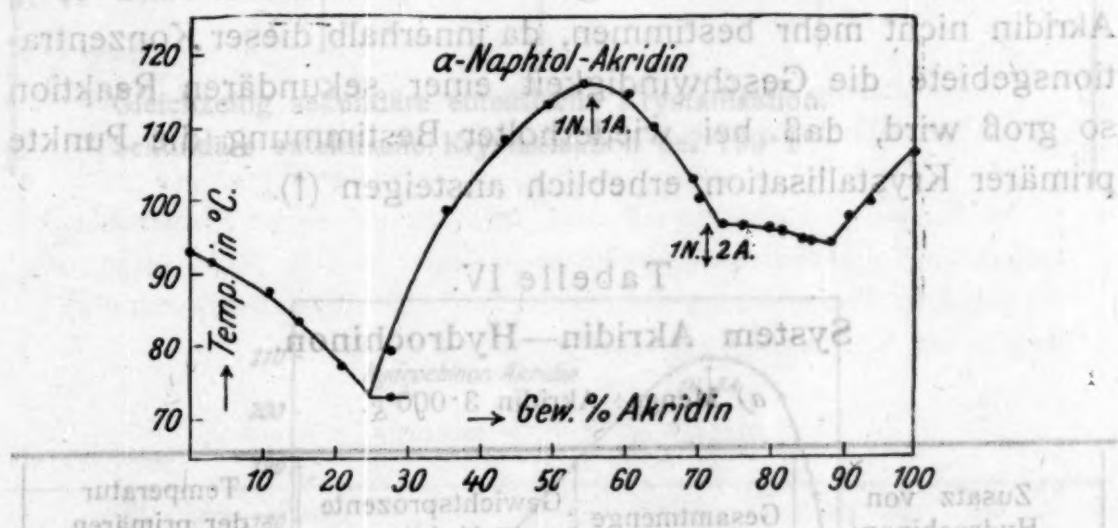


Fig. 3.

## II. Die binären Systeme der drei isomeren Dioxybenzole mit Akridin.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen IV bis VI wiedergegeben und in den Fig. 4 bis 6 graphisch dargestellt.

Im System Hydrochinon—Akridin liegt außer den Komponenten nur eine Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von 209.5° der Zusammensetzung 1 Mol Hydrochinon + 2 Mol Akridin im festen Zustande vor. Denn der dieser

Verbindung entsprechende Akridingehalt von 76·5 Gewichtsprozent entspricht gleichzeitig der Zusammensetzung des Maximums.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit reinem Akridin fällt praktisch mit dem Schmelzpunkt des reinen Akridins zusammen; das Eutektikum der Verbindung mit Hydrochinon liegt bei 159° und 23·5 Gewichtsprozent Akridin.

Auch im System Resorcin—Akridin liegt eine Verbindung der analogen Zusammensetzung 1 Mol Resorcin—2 Mol Akridin vor, da das Maximum auf dem dieser Verbindung entsprechenden Aste der Schmelzlinie bei 179·5° wiederum einem Akridingehalt von 76·5 Gewichtsprozent der Zusammensetzung obiger Verbindung entspricht.

Knapp über dem Maximum gegen die hydrochinonreicherem Schmelzen zu, angefangen von einem Gehalt von rund 70 Gewichtsprozent Akridin lässt sich jedoch die primäre Krystallisation der Verbindung bis zu Gehalten von rund 45% Akridin nicht mehr bestimmen, da innerhalb dieser Konzentrationsgebiete die Geschwindigkeit einer sekundären Reaktion so groß wird, daß bei wiederholter Bestimmung die Punkte primärer Krystallisation erheblich ansteigen (↑).

Tabelle IV.  
System Akridin—Hydrochinon.

a) Menge: Akridin 3·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	106·0°
0·143	3·143	95·4	185·0°
0·347	3·347	89·6	202·5
0·671	3·671	81·7	209·0
0·945	3·945	76·1	209·5
1·368	4·368	68·6	206·5
1·709	4·709	63·7	200·0

<sup>1</sup> Eutektische Krystallisation bei 105·5°

## Zu Tabelle IV.

b) Menge: Hydrochinon 3.000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	169.0°
0.145	3.145	4.6	167.1
0.307	3.307	9.2	164.8
0.612	3.612	16.9	161.5
0.933	3.933	23.7	159.1 <sup>1</sup>
1.159	4.159	27.8	164.0 <sup>2</sup>
1.495	4.495	33.2	170.0
2.046	5.046	40.5	178.0
2.393	5.393	44.3	182.0
2.883	5.883	49.0	188.0

1 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 159.1°

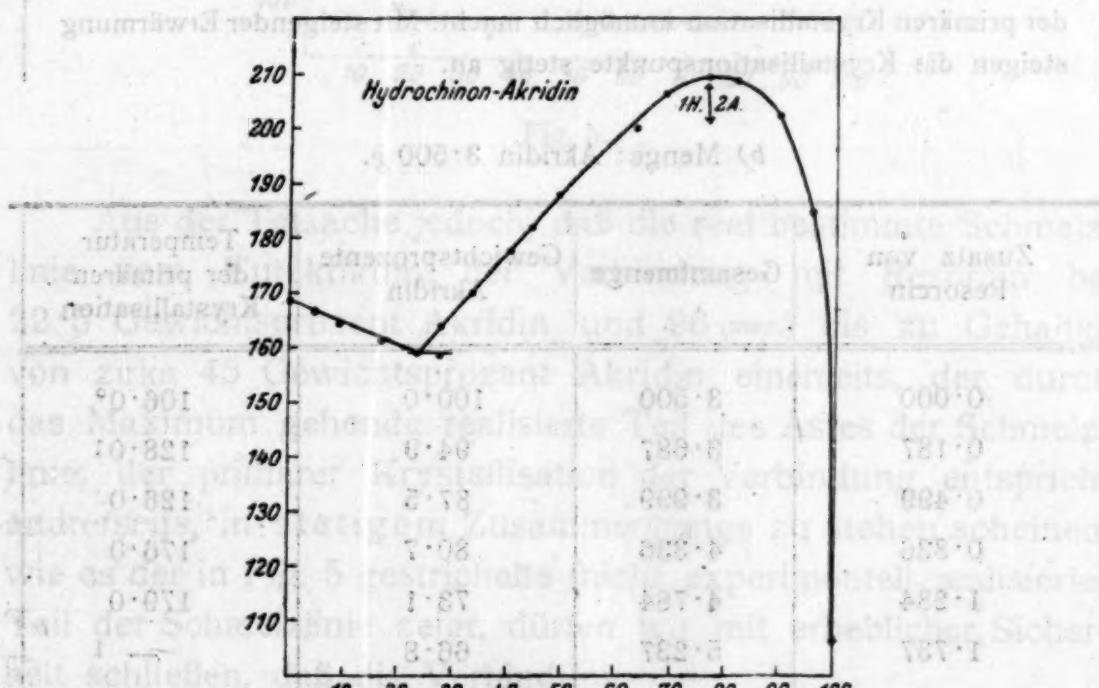


Tabelle V.  
System Resorcin—Akridin.

a) Menge: Resorcin 3·000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	107·8°
0·078	3·078	2·5	106·5
0·330	3·330	9·9	103·0
0·597	3·597	16·5	99·0
0·874	3·874	22·5	96·4 <sup>1</sup>
1·155	4·155	27·7	109·2 <sup>2</sup>
1·527	4·527	33·7	120 <sup>3</sup>
1·829	4·829	37·8	131
2·284	5·284	43·2	142
2·814	5·814	48·4	160→192 <sup>4</sup>

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 95·8°

3 > > > > > 94·0°

4 Bei weiter steigendem Zusatz tritt ein pulveriger Niederschlag auf, der auf eine weitergehende Reaktion deutet und die Beobachtungen der primären Krystallisation unmöglich macht. Mit steigender Erwärmung steigen die Krystallisationspunkte stetig an.

b) Menge: Akridin 3·500 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·500	100·0	106·0°
0·187	3·687	94·9	128·0 <sup>1</sup>
0·499	3·999	87·5	126·0
0·836	4·336	80·7	176·0
1·284	4·784	73·1	179·0
1·737	5·237	66·8	— <sup>1</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 105°

## Zu Tabelle V.

c) Menge: Akridin 3·000 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0·879	3·879	77·3	179·5°
1·440	4·440	67·5	— 1

1 Bei weiterem Zusatz von Resorcin tritt die Bildung eines pulverigen Niederschlages und eine Verschmierung der Reaktionsmassen immer deutlicher hervor, so daß eine weitere Bestimmung untrüglich scheint.

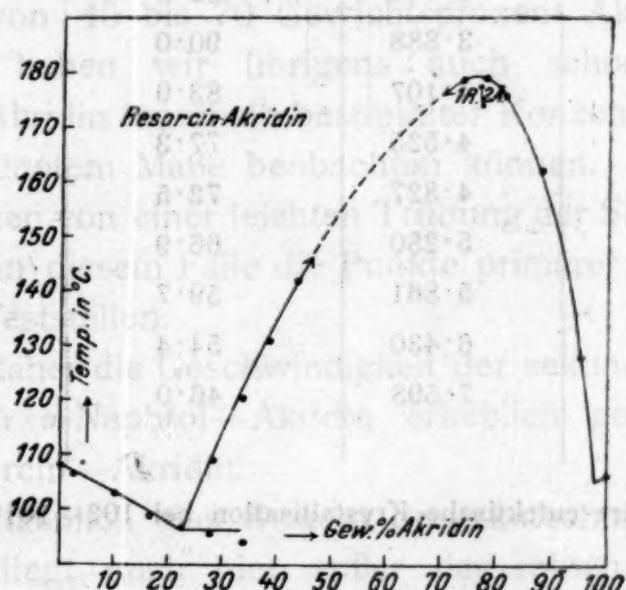
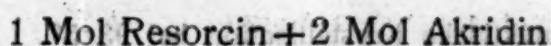


Fig. 5.

Aus der Tatsache jedoch, daß die real bestimmte Schmelzlinie vom Eutektikum der Verbindung mit Resorcin bei 22·5 Gewichtsprozent Akridin und 96<sup>(max.)</sup> bis zu Gehalten von zirka 45 Gewichtsprozent Akridin einerseits, der durch das Maximum gehende realisierte Teil des Astes der Schmelzlinie, der primärer Krystallisation der Verbindung entspricht andererseits, in stetigem Zusammenhange zu stehen scheinen, wie es der in Fig. 5 gestrichelte (nicht experimentell realisierte) Teil der Schmelzlinie zeigt, dürfen wir mit erheblicher Sicherheit schließen, daß die Verbindung



die einzige hier vorliegende primäre Additionsverbindung ist, die jedoch bei einem Überschuß mit Hydrochinon einer weiteren sekundären Reaktion unterliegt.

Tabelle VI.  
System Akridin—Brenzkatechin.

a) Menge: Akridin 3.501 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.501	100.0	106.5°
0.171	3.672	95.3	105.01
0.387	3.888	90.0	122.01
0.669	4.107	83.9	131.5
1.024	4.525	77.3	136.5
1.326	4.827	72.5	140.0
1.779	5.280	66.9	143.5
2.360	5.861	59.7	143.5
2.929	6.430	54.4	139.2
4.097	7.598	46.0	131.1

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 102—101°

b) Menge: Brenzkatechin 3.000 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Akridin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	102.8°
0.180	3.180	5.6	99.5
0.461	3.461	13.3	—
0.699	3.699	18.8	98.01
1.059	4.059	26.0	109.0
1.398	4.398	31.7	116.0
1.706	4.706	36.2	121.0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 93.5°.

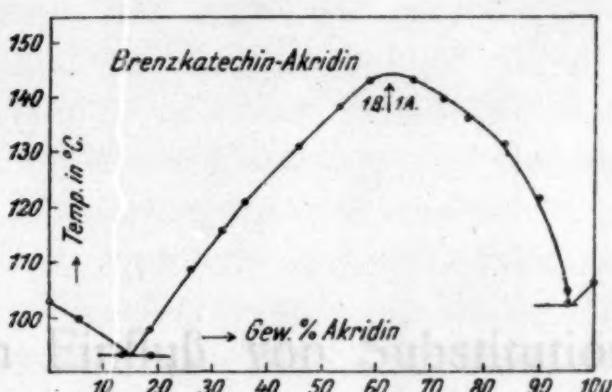


Fig. 6.

Eine solche Erscheinung, die mit gleichzeitiger Abscheidung eines amorphen Niederschlages im besagten Konzentrationsgebiet von 45 bis 70 Gewichtsprozent Akridin Hand in Hand geht, haben wir übrigens auch schon im System  $\alpha$ -Naphtol—Akridin innerhalb bestimmter Konzentrationsgebiete in untergeordnetem Maße beobachten können.

Abgesehen von einer leichten Trübung der Schmelze lassen sich jedoch in diesem Falle die Punkte primärer Krystallisation einwandfrei feststellen.

Es ist daher die Geschwindigkeit der sekundären Reaktion beim System  $\alpha$ -Naphtol—Akridin erheblich geringer als im System Resorcin—Akridin.

Was schließlich das System Brenzkatechin—Akridin anbelangt, so liegt auch hier außer den reinen Komponenten nur eine einzige Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt bei  $144.5^\circ$  vor. Das Maximum entspricht aber hier im Gegensatz zu den Systemen der beiden anderen Di-oxybenzole der Zusammensetzung nach einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von 61.9 Gewichtsprozent Akridin berechnet. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit Brenzkatechin liegt bei  $93.5^\circ$  und 15 Gewichtsprozent Akridin, das mit Akridin bei  $102^\circ$  und 95.5 Gewichtsprozent Akridin.



Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXV. Mitteilung

Die binären Systeme von Carbazol und Phenolen

Von

Robert Kremann und Ferdinand Slovák

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 11 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1920)

Aus den früheren Mitteilungen geht hervor, daß Anilin mit Phenol,<sup>1</sup> den drei isomeren Dioxybenzolen,<sup>2</sup> mit Pyrogallol,<sup>3</sup> von den drei Nitrophenolen mit *m*- und *p*-Nitrophenol,<sup>2</sup> sowie mit 1,2,4-Dinitrophenol<sup>4</sup> zu Verbindungen zusammentritt.

Diphenylamin gibt hingegen weder mit Phenol<sup>5</sup> noch mit den obgenannten Derivaten des Phenols<sup>6</sup> noch mit  $\alpha$ - und

<sup>1</sup> Siehe Schreinemakers, Zeitschr. phys. Chem., 29, 581, 1899. — Lidbury, daselbst, 39, 401, 1902.

<sup>2</sup> II. Mitteilung R. Kremann und O. Rodinis, Monatshefte für Chemie, 27, 125, 1906.

<sup>3</sup> XIII. Mitteilung R. Kremann und L. Zechner, Monatshefte für Chemie, 1918.

<sup>4</sup> R. Kremann, Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften in Wien, 115, 116, 369, 190.

<sup>5</sup> Philip, Journ. Chem. Soc. London, 83, 814, 1903.

<sup>6</sup> XVII. Mitteilung R. Kremann und R. Schadinger, Monatshefte für Chemie, 39, 1919.

$\beta$ -Naphtol<sup>1</sup> Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika. Erst durch Einführung einer dritten Nitrogruppe in das Dinitrophenol wird die Affinität Diphenylamin gegenüber soweit gesteigert, daß Pikrinsäure und Diphenylamin eine äquimolekulare Verbindung geben, die sich allerdings aus den Schmelzen mit unverhältnismäßig langsamer Geschwindigkeit bildet.<sup>1</sup> Es schien uns nun von Interesse, das gegenseitige Verhalten des Phenols und dessen obgenannter Derivate Carbazol gegenüber zu studieren. Carbazol können wir ja als einen Diphenylabkömmling auffassen, in welchem infolge Imidbildung ein Ringschluß eingetreten ist. Wir vermuteten nämlich, daß Carbazol infolge seines molekularen Baues gegenüber Diphenylamin eine gesteigerte Neigung der Verbindungsfähigkeit mit Phenol und dessen Derivaten besitzen würde.

Wir ließen uns bei dieser Annahme von der Tatsache leiten, daß beispielsweise Akridin sowohl mit Phenol, den beiden Naphtolen und den drei isomeren Dioxybenzolen je eine oder mehrere Verbindungen liefern, wie durch die voranstehenden Untersuchungen ermittelt worden war. Die einschlägigen Versuche haben jedoch ergeben, daß obige Annahme nicht zutrifft, daß sich vielmehr das Carbazol in bezug auf seine Verbindungsähigkeit Phenolen und dessen Derivaten gegenüber praktisch ebenso verhält wie das Diphenylamin.

Aus den in den Fig. 1 bis 9 wiedergegebenen Zustandsdiagrammen geht hervor, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, die drei isomeren Dioxybenzole, Pyrogallol sowie die drei isomeren Nitrophenole ebenso wie mit Diphenylamin, auch mit Carbazol keine Verbindungen im festen Zustande liefern, sondern nur einfache Eutektika. Auch bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe in das Phenol bleibt das Bild das gleiche, indem auch 1, 2, 4-Dinitrophenol, wie Fig. 10 es zeigt, mit Carbazol (ebenso wie mit Diphenylamin) bloß ein einfaches Eutektikum aufweist. Erst die Einführung einer dritten Nitrogruppe, also im System Trinitrophenol(Pikrinsäure)—Carbazol, kommt es, wie

<sup>1</sup> XVII. Mitteilung R. Kremann und R. Schadinger, Monatshefte für Chemie, 39, 1919.

Fig. 11 es zeigt, zum Auftreten einer, äquimolekularen Verbindung, ebenso wie im System Pikrinsäure—Diphenylamin. Insofern liegt ein Unterschied in der Affinität des Carbazols und des Diphenylamins Pikrinsäure gegenüber vor, als die Dissoziation der Verbindung des Carbazols im Schmelzfluß kleiner ist als die der Verbindung des Diphenylamins, abgesehen von der weitaus geringeren Bildungsgeschwindigkeit der letzteren. In diesem unterschiedlichen Verhalten könnte man die einzige Stütze für die Annahme sehen, daß die Einzelnaffinität des Carbazols infolge des Ringschlusses erhöht erscheint gegenüber der des Diphenylamins.

## Experimenteller Teil.

### I. Die Systeme von $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtol, den drei isomeren Dioxybenzolen, Pyrogallol mit Carbazol.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis VI wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 6 graphisch dargestellt.

Wie man aus den Zustandsdiagrammen sieht, liegen in keinem dieser Systeme andere Bodenkörper vor als die beiden reinen Komponenten. Es liegt das Eutektikum

im System  $\alpha$ -Naphtol—Carbazol

bei  $90\cdot0^\circ$  und 7·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System  $\beta$ -Naphtol—Carbazol

bei  $115\cdot0^\circ$  und 9·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System Brenzkatechin—Carbazol

bei  $102\cdot0^\circ$  und 4·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System Resorcin—Carbazol

bei  $107\cdot0^\circ$  und 7·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System Hydrochinon—Carbazol

bei  $163\cdot0^\circ$  und 15·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System Pyrogallol—Carbazol

bei  $126\cdot0^\circ$  und 1·0 Gewichtsprozent Carbazol.

**Tabelle I.**  
**System  $\alpha$ -Naphtol—Carbazol.**

a) Menge:  $\alpha$ -Naphtol 5.000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	5.000	0.0	93.0°
0.187	5.187	3.6	91.4
0.529	5.529	9.5	99.81
0.956	5.956	16.0	122.02
1.610	6.610	24.3	144.03
2.179	7.179	30.3	156.03
3.104	8.104	38.3	168.9
4.265	9.265	46.0	180.5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 90.0°

2 > > > > 89.4°  
 3 > > > > 89.0°

b) Menge: Carbazol 5.000 g.

Zusatz von $\alpha$ -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	5.000	100.0	235.6°
0.323	5.323	93.9	231.1
0.682	5.682	87.9	226.1
1.237	6.237	80.1	218.8
2.100	7.100	70.4	209.1
3.047	8.047	62.1	200.0
3.967	8.967	55.7	192.5
5.013	10.013	49.9	185.1
6.191	11.191	44.6	177.8
7.486	12.486	40.0	171.5

Tabelle II.  
System Carbazol— $\beta$ -Naphtol.

a) Menge: Carbazol 3.000 g.

Zusatz von $\beta$ -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	235.5°
0.170	3.170	94.6	231.0
0.471	3.471	86.4	223.5
0.757	3.757	79.8	217.8
1.408	4.408	68.0	209.4
1.728	4.728	63.5	205.1
2.141	5.141	58.3	198.8
2.608	5.608	53.4	193.6

b) Menge:  $\beta$ -Naphtol 3.000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	121.0°
0.110	3.110	3.5	118.5
0.293	3.293	8.8	115.01
0.574	3.574	16.0	133.6
0.935	3.935	23.7	152.0
1.479	4.479	33.0	165.2
2.079	5.079	40.9	177.5
2.688	5.688	47.2	186.5
3.227	6.227	51.8	192.2

1 Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

Tabelle III.  
System Carbazol—Brenzkatechin.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·137	3·137	95·6	232·0
0·451	3·451	86·9	226·0
0·671	3·671	81·7	221·0
0·867	3·867	77·5	217·0
1·104	4·104	73·0	213·0
1·373	4·373	68·6	209·0
1·594	4·593	65·3	205·9
2·057	5·057	59·3	201·0
2·400	5·400	55·5	197·5
2·704	5·704	52·5	194·6
3·134	6·134	48·9	191·0

b) Menge: Brenzkatechin 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	103·2°
0·075	3·075	2·4	102·5
0·213	3·213	6·7	112·5 <sup>1</sup>
0·438	3·438	12·7	137·0 <sup>2</sup>
0·819	3·819	21·4	157·0 <sup>2</sup>
1·191	4·191	28·4	167·5
1·480	4·480	33·0	173·0
1·752	4·752	36·8	178·0
2·213	5·213	42·4	184·0
2·644	5·644	46·8	189·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·8°

<sup>2</sup> > > > > 102·0

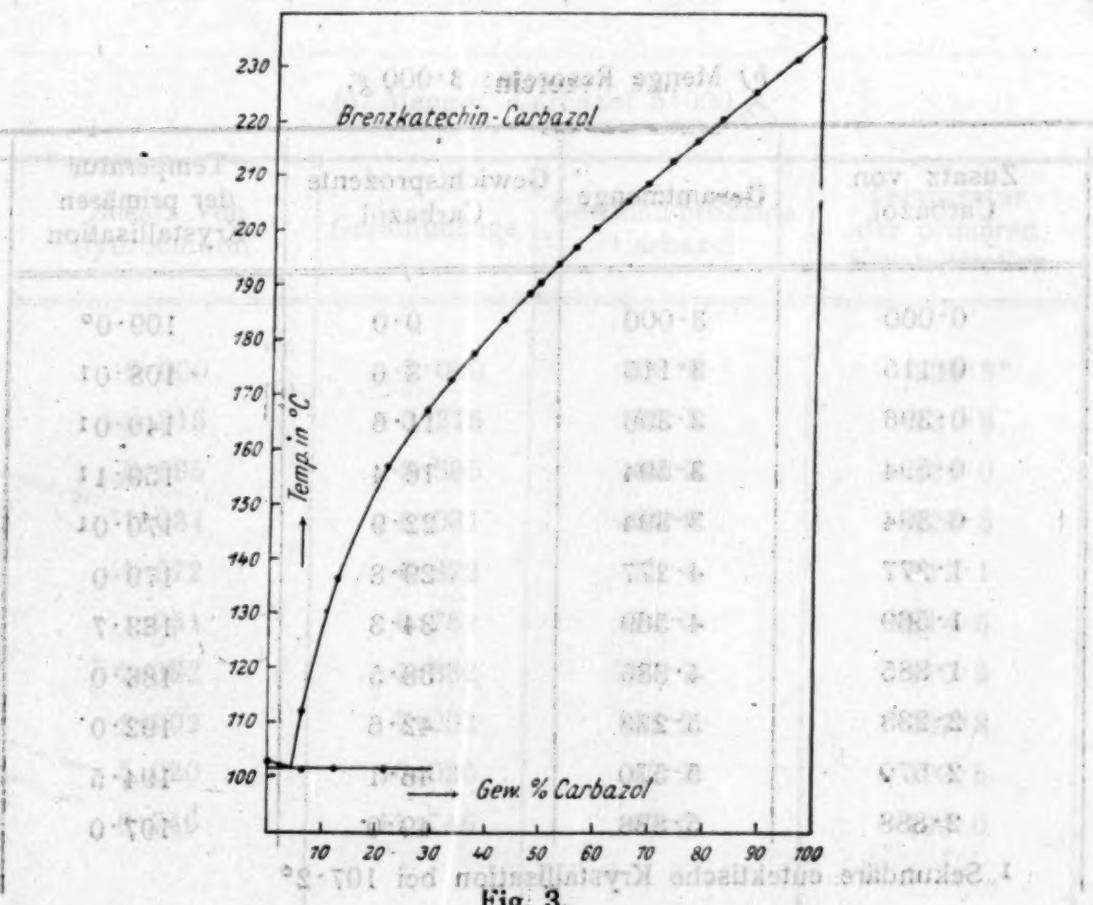
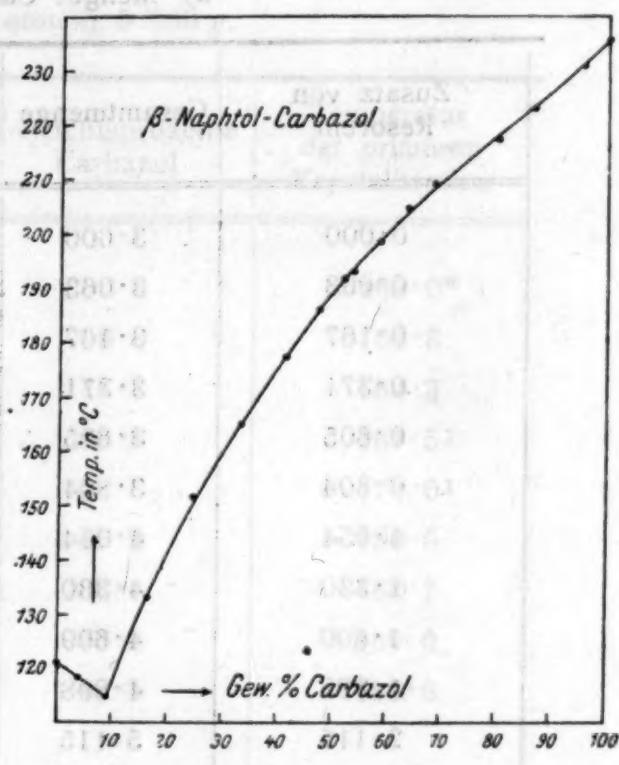
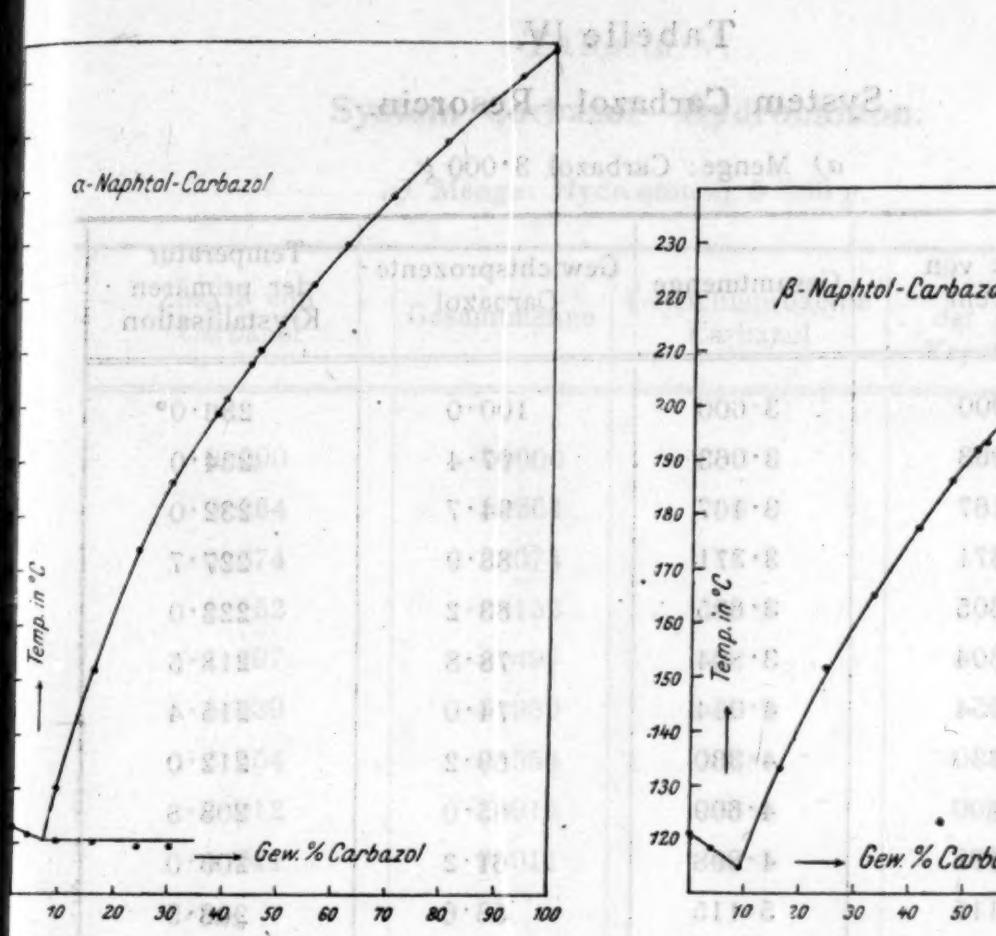


Tabelle IV.  
System Carbazol—Resorcin.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·063	3·063	97·4	234·0
0·167	3·167	94·7	232·0
0·371	3·371	88·9	227·7
0·605	3·605	83·2	223·0
0·804	3·804	78·8	218·5
1·054	4·054	74·0	215·4
1·330	4·330	69·2	212·0
1·609	4·609	65·0	208·8
1·898	4·898	61·2	206·0
2·115	5·115	58·6	203·5
2·569	5·569	53·8	200·3
2·939	5·939	50·5	198·0

b) Menge Resorcin: 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	109·0°
0·115	3·115	3·6	108·01
0·396	3·396	11·6	140·01
0·594	3·594	16·4	159·11
0·894	3·894	22·9	170·01
1·277	4·277	29·8	179·0
1·569	4·569	34·3	183·7
1·885	4·885	38·5	188·0
2·233	5·233	42·6	192·0
2·570	5·570	46·1	194·5
2·888	5·888	49·0	197·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107·2°

**Tabelle V.**  
**System Carbazol—Hydrochinon.**

a) Menge: Hydrochinon 5·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	168·0°
0·264	5·264	95·0	166·8
0·674	5·674	11·8	164·3
1·152	6·152	18·7	167·5 <sup>1</sup>
1·497	6·497	23·0	174·0 <sup>1</sup>
1·939	6·939	27·9	180·5
2·554	7·554	33·8	186·7
2·912	7·912	36·8	189·0
4·911	9·911	49·5	199·6

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 163·2° bis 163·1°

b) Menge: Carbazol 5·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	235·8°
0·215	5·215	95·8	231·8
0·595	5·595	89·3	226·0
1·031	6·031	82·9	220·5
1·372	6·372	78·4	217·1
1·751	6·751	74·0	214·5
2·382	7·382	67·7	210·3
2·902	7·902	63·2	207·8
5·020	10·020	49·9	199·5
6·746	11·746	42·5	194·0

Tabelle VI.  
System Carbazol—Pyrogallol.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·139	3·139	95·5	232·5
0·370	3·370	89·0	228·0
0·877	3·877	77·3	220·9
1·184	4·184	71·7	217·6
1·567	4·567	65·6	214·1
1·943	4·943	60·6	212·2
2·232	5·232	57·3	210·8
2·782	5·782	51·8	207·9

b) Menge: Pyrogallol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	126·5°
0·190	3·190	5·9	141·2 <sup>1</sup>
0·418	3·418	12·2	164·6 <sup>1</sup>
0·638	3·638	17·5	176·2
0·984	3·984	24·6	185·2
1·294	4·294	30·1	190·0
1·842	4·842	38·0	197·8
2·232	5·232	42·6	201·5
2·802	5·802	48·2	204·6
3·587	6·587	54·4	208·5
6·601	8·601	60·0 <sup>1</sup>	209·0
0·781	3·781	8·7·1 <sup>1</sup>	207·9 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 125·5°

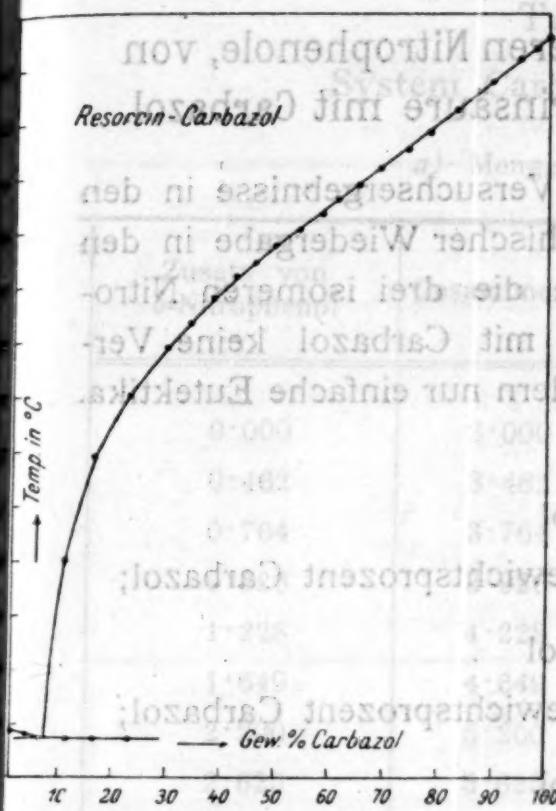


Fig. 4.

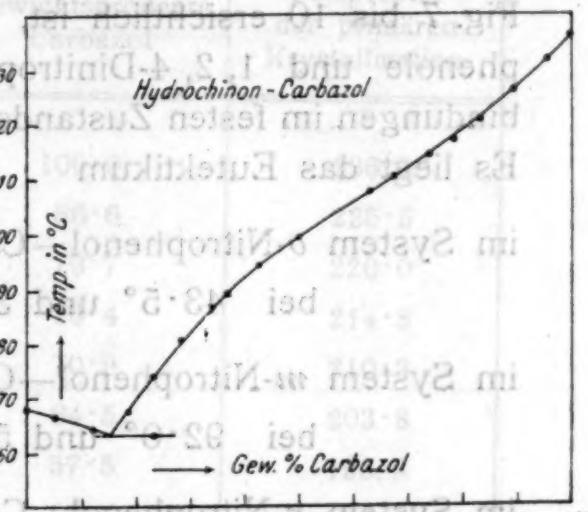


Fig. 5.

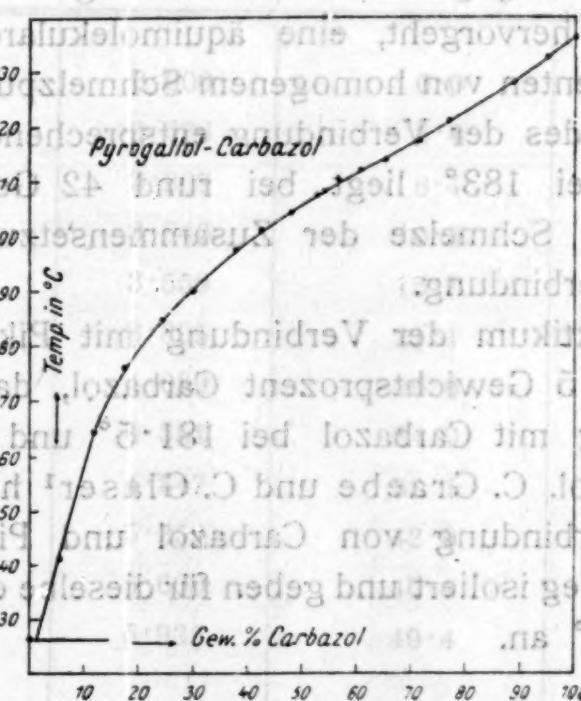


Fig. 6. 1. Annalen 193, 858, 941.

## II. Die Systeme der drei isomeren Nitrophenole, von 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure mit Carbazol.

Wie aus der Wiedergabe der Versuchsergebnisse in den Tabellen VII bis X und deren graphischer Wiedergabe in den Fig. 7 bis 10 ersichtlich ist, geben die drei isomeren Nitrophenole und 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Carbazol keine Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika. Es liegt das Eutektikum

im System *o*-Nitrophenol—Carbazol

bei  $43\cdot5^\circ$  und 3·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System *m*-Nitrophenol—Carbazol

bei  $92\cdot0^\circ$  und 5·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System *p*-Nitrophenol—Carbazol

bei  $106\cdot7^\circ$  und 6·0 Gewichtsprozent Carbazol;

im System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Carbazol

bei  $98\cdot6^\circ$  und 17·0 Gewichtsprozent Carbazol.

Im System Pikrinsäure—Carbazol liegt, wie aus den in Tabelle XI wiedergegebenen und in Fig. 11 dargestellten Versuchsdaten hervorgeht, eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten von homogenem Schmelzpunkt vor. Denn das Maximum des der Verbindung entsprechenden Astes der Schmelzlinie bei  $183^\circ$  liegt bei rund 42 Gewichtsprozent Carbazol, einer Schmelze der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung.

Das Eutektikum der Verbindung mit Pikrinsäure liegt bei  $113^\circ$  und 5 Gewichtsprozent Carbazol, das Eutektikum der Verbindung mit Carbazol bei  $181\cdot5^\circ$  und 51 Gewichtsprozent Carbazol. C. Graebe und C. Glaser<sup>1</sup> haben die äquimolekulare Verbindung von Carbazol und Pikrinsäure auf präparativem Weg isoliert und geben für dieselbe einen Schmelzpunkt von  $182^\circ$  an.

<sup>1</sup> Annalen, 163, 349, 1872.

Tabelle VII.  
System Carbazol—*o*-Nitrophenol.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	236·0°
0·462	3·462	86·6	225·5
0·764	3·764	79·7	220·0
0·926	3·926	76·4	214·8
1·228	4·228	70·9	210·3
1·649	4·649	64·5	203·8
2·200	5·200	57·5	195·5
2·625	5·625	53·3	187·1

b) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	44·6°
0·076	3·076	2·4	44·01
0·207	3·207	6·4	66·51
0·346	3·346	10·3	97·4
0·559	3·559	15·7	115·6
0·805	3·805	21·1	129·2
1·089	4·089	26·6	143·1
1·551	4·551	34·0	153·8
1·847	4·847	38·1	162·2
2·259	5·259	42·9	170·8
2·600	5·600	46·4	175·9
2·935	5·935	49·4	181·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43·3°

Tabelle VIII.

System *m*-Nitrophenol—Carbazol.a) Menge: *m*-Nitrophenol 3.000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	95.0°
0.105	3.105	3.3	93.0 1
0.218	3.218	6.7	99.0 2
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91.4°			
2	>	>	91.8°

b) Menge: *m*-Nitrophenol 3.000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.500	3.500	14.2	127.0° 1
0.674	3.674	18.3	138.8 2
0.960	3.960	24.2	153.0
1.180	4.180	28.2	162.2
1.445	4.445	32.5	168.5
1.916	4.916	39.0	177.0
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92.0°			
2	>	>	91.8°

c) Menge: Carbazol 3.000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	236.1°
0.200	3.200	93.7	231.0
0.351	3.351	89.5	227.5
0.642	3.642	82.3	221.0
1.071	4.071	73.6	213.2
1.622	4.622	64.9	205.2
2.059	5.059	59.2	199.6
2.683	5.683	52.7	192.5
3.193	6.193	48.4	186.8
3.919	6.919	43.3	180.8

Tabelle IX.

System Carbazol-*p*-Nitrophenol.a) Menge: *p*-Nitrophenol 3.000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	111.8°
0.046	3.046	1.5	100.5
0.128	3.128	4.0	108.5
0.225	3.225	6.9	107.91
0.310	3.310	9.3	114.62
0.400	3.400	11.7	123.53
0.570	3.570	15.9	134.8
0.883	3.883	22.7	151.0
1.128	4.128	27.3	161.0
1.454	4.454	32.6	170.2
1.814	4.814	37.6	177.0
2.117	5.117	41.3	181.6
2.484	5.484	45.3	185.4
2.841	5.841	48.6	188.8
3.259	6.259	52.0	192.5
4.426	7.426	59.5	200.2

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106.9°

2 106.6° 3 106.2°

b) Menge: Carbazol 3.000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	236.0°
0.168	3.168	94.6	231.9
0.348	3.348	89.6	227.8
0.613	3.613	83.0	221.8
0.726	3.726	80.5	218.8
0.918	3.918	76.5	214.4
1.136	4.136	72.5	211.2
1.448	4.448	67.4	207.0
1.811	4.811	62.3	202.2
2.100	5.100	58.8	199.7

Tabelle X.  
System Carbazol — 1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: Carbazol 4·000 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	236·5°
0·394	4·394	91·0	230·5
0·860	4·860	82·3	223·0
1·065	5·065	78·9	220·5
1·503	5·503	72·6	213·2
1·873	5·873	68·1	208·0
2·292	6·292	63·5	203·1
3·054	7·054	56·7	195·0
3·644	7·644	52·3	188·2
4·290	8·290	48·2	181·2
8·881	8·881	142·0	188·3
6·591	6·591	602·0	188·3
8·002	8·002	691·0	188·3

b) Menge: Dinitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	110·0°
0·257	3·257	7·8	106·0
0·416	3·416	12·1	102·0
0·616	3·616	17·0	98·6 <sup>1</sup>
0·827	3·827	21·6	114·5 <sup>2</sup>
1·115	4·115	27·0	133·0 <sup>3</sup>
1·517	4·517	33·5	148·5
2·025	5·025	40·2	165·5
2·467	5·467	45·1	175·5

<sup>1</sup> Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 98·6°

<sup>3</sup> 98·0°

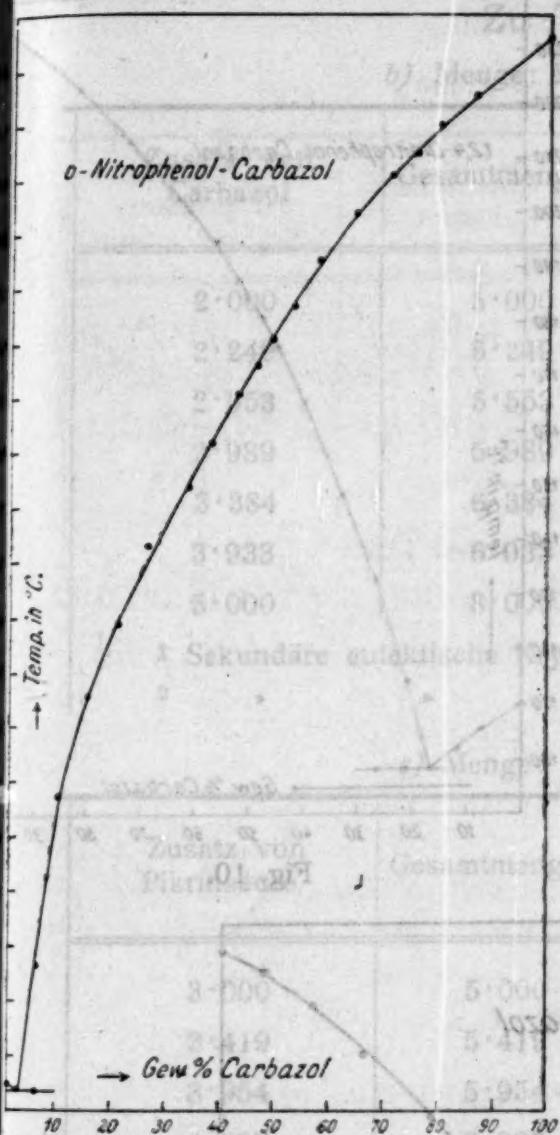


Fig. 7.

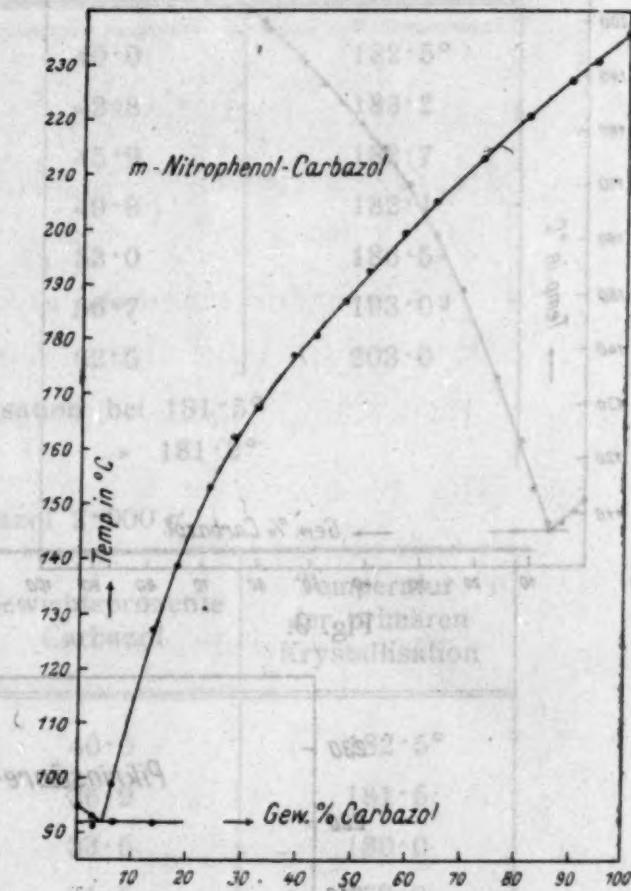


Fig. 8.

Tabelle XI.

## System Pikrinsäure—Carbazol.

a) Menge: Carbazol 3.000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	236.0°
0.180	3.180	94.3	233.3
0.424	3.424	87.6	229.0
0.727	3.727	80.4	222.0
1.206	4.206	71.3	213.5

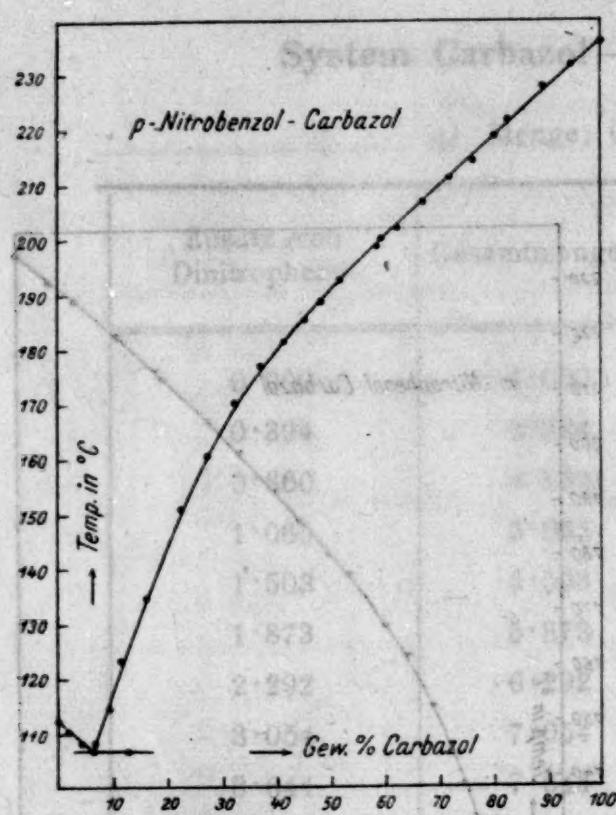


Fig. 9.

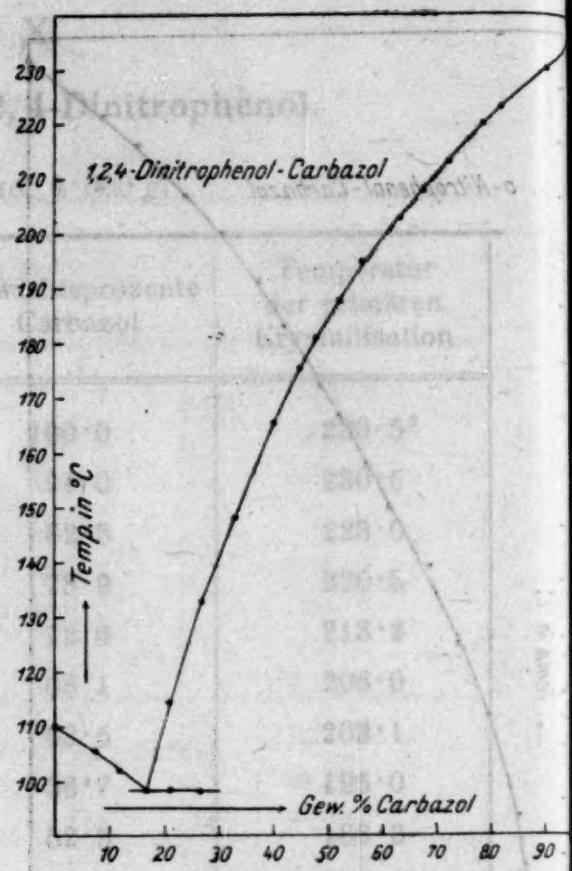


Fig. 10.

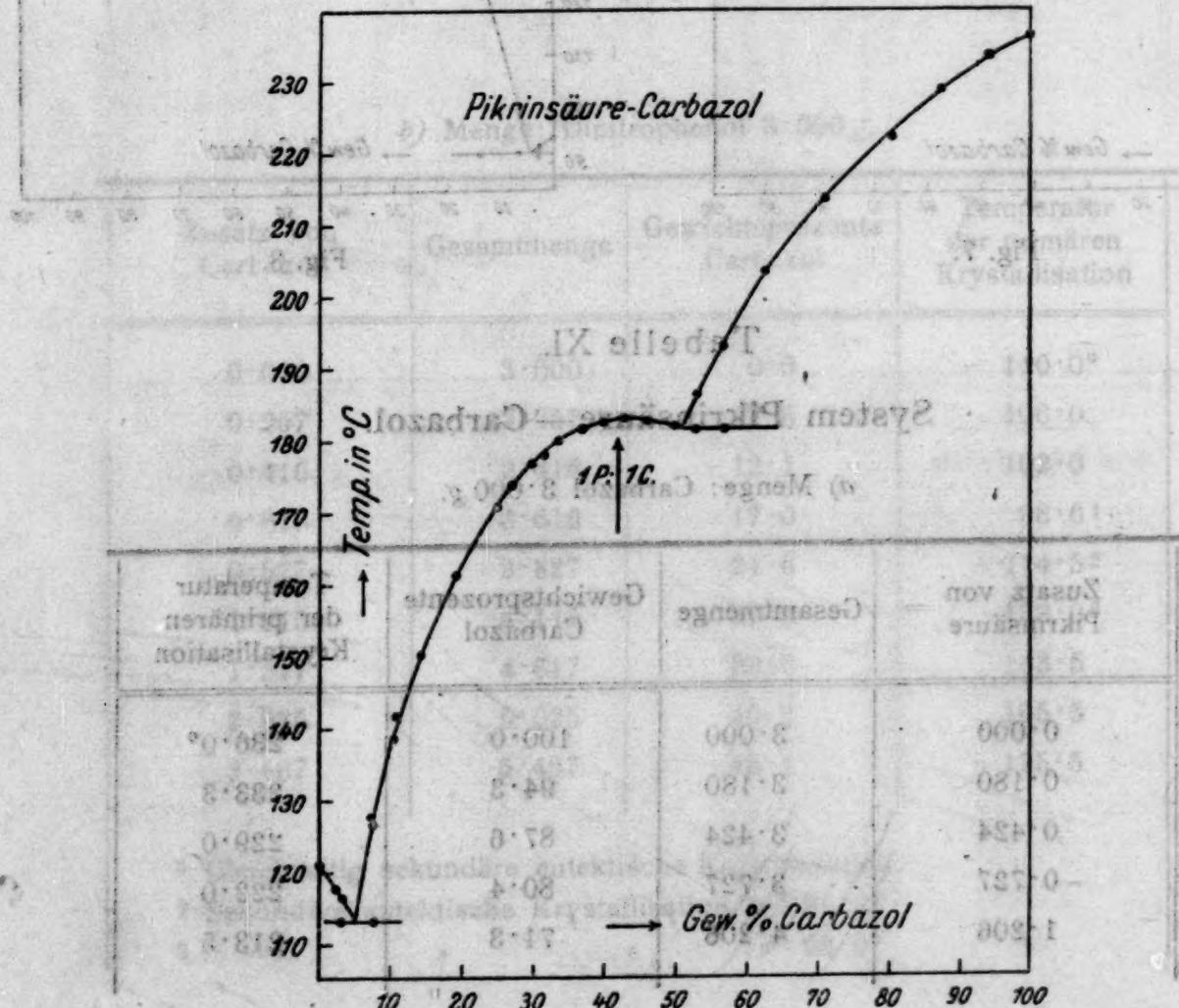


Fig. 11.

## Zu Tabelle XI.

b) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
2·000	5·000	40·0	182·5°
2·249	5·249	42·8	183·2
2·553	5·553	45·9	182·7
2·989	5·989	49·9	182·1
3·384	6·384	53·0	186·51
3·933	6·933	56·7	193·02
5·000	8·000	62·5	203·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 181·5°

2 &gt; &gt; &gt; &gt; 181·2°

c) Menge: Carbazol 2·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
3·000	5·000	40·0	182·5°
3·419	5·419	36·9	181·5
3·954	5·954	33·5	180·0
4·337	6·337	31·5	178·0
4·695	6·695	29·8	177·0
5·343	7·343	27·2	174·0
5·934	7·934	25·2	171·0

d) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·086	3·086	2·7	117·81
0·253	3·253	7·7	128·0
0·375	3·375	11·1	142·0
0·503	3·503	14·3	150·5
0·722	3·722	19·3	161·5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 113·0°

## Zu Tabelle XI.

e) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·122	3·122	3·9	117·01
0·262	3·262	8·0	127·11
0·366	3·366	10·8	138·8

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 113·0°.

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 181·0°.

181·0°

e) Menge: Carbazol 3·000 g.

Kristallisation der primären Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Zusatz von Carbazol	Primärkrystallisation
181·0	3·000	0·0	0·000	181·0
181·0	3·410	9·8	0·410	181·0
181·0	3·594	9·9	0·594	181·0
181·0	3·893	9·9	0·893	181·0
181·0	4·000	9·9	0·994	181·0
181·0	4·343	9·9	1·343	181·0
181·0	4·634	9·9	2·634	181·0

y) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Kristallisation der primären Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Carbazol	Zusatz von Carbazol	Primärkrystallisation
181·0	0·000	0·0	0·000	181·0
181·0	0·880	3·2	0·880	181·0
181·0	0·923	3·2	0·923	181·0
181·0	0·956	3·2	0·956	181·0
181·0	0·980	3·2	0·980	181·0
181·0	0·993	3·2	0·993	181·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 113·0°.

Über  
KorDie  
B

A

daß  
etc. e  
das V

Neigu

äußer

durch

Aceto

sowie

—

M. We

A. Aue

— Sm

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

## XXVI. Mitteilung

# Die binären Systeme von Acetophenon, beziehungsweise Benzophenon mit Phenolen und ihren Derivaten

Von

Robert Kremann und Hermann Marktl

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut der  
Universität in Graz

### (Mit 14 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1920)

Aus früheren Untersuchungen geht einwandfrei hervor, daß die  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe in Ketonen, Aldehyden, Säureamiden etc. ein Valenzkraftfeld enthält, vermittels dessen Bindung an das Valenzkraftfeld in Phenolen z. B. erfolgen kann.<sup>1</sup> Die Neigung der Valenzbetätigung zwischen Phenolen und Ketonen äußert sich am deutlichsten und am meisten unbeeinflußt durch sekundäre Störungen beim einfachsten Keton, dem Aceton, das außer mit Phenol mit sämtlichen Dioxybenzolen sowie mit Pyrogallol zu Verbindungen zusammentritt. Im

<sup>1</sup> Schmidling und Lang, Ber. 43, 2812, 1910. — R. Kremann und M. Wenzing, Monatshefte für Chemie, 38, 479, 1917. — R. Kremann und A. Auer, XII. Mitteilung dieser Folge; Monatshefte für Chemie, 39, 441, 1918. — Smits und de Leeuw, Versl. Amst. Akad. Ber., 19, 283, 1910.

Benzophenon ist die Neigung zur Bildung von Verbindungen eine weitaus geringere, einmal jedenfalls, weil durch Einführung der negativierenden  $C_6H_5$ -Gruppen die Totalaffinität in den Systemen von Benzophenon und Phenolen *cet. paribus* kleiner ist als in den Systemen Aceton und Phenolen, zum zweiten auch deshalb, weil die Vergrößerung des Molekularvolumens als solche nach unseren bisherigen Erfahrungen der freien Valenzbetätigung in mehr oder minder stärker hervortretendem Maße entgegenwirkt. So gibt beispielsweise Benzophenon nur mit Phenol und  $\alpha$ -Naphtol je eine äquimolekulare Verbindung, mit  $\beta$ -Naphtol, den drei isomeren Dioxybenzolen und Pyrogallol (im Gegensatz zu Aceton) nur einfache Eutektika.

Es schien uns deshalb von Interesse, das Verhalten des Acetophenons diesen genannten Stoffen gegenüber zu untersuchen. Es steht das Acetophenon in bezug auf seinen molekularen Bau in der Mitte zwischen Aceton und Benzophenon, und ist daher zu erwarten, daß Acetophenon eine bedeutend größere Neigung zeigen würde, mit Phenolen zu Verbindungen zusammenzutreten als das Benzophenon. Dies haben unsere Versuche denn auch ergeben. Wie Fig. 1 bis 6 es zeigen, gibt Acetophenon nicht wie das Benzophenon nur mit  $\alpha$ -Naphtol, sondern auch mit  $\beta$ -Naphtol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol Verbindungen, und zwar ausnahmslos äquimolekulare Verbindungen, die sich meist durch erhebliche Dissoziation im Schmelzfluß auszeichnen, so daß sie meist inhomogen schmelzen und sich bloß durch Umwandlungspunkte auszeichnen.

Wenn sich aus diesen Beobachtungen also ergibt, daß das Acetophenon eine größere Totalaffinität zu Phenolen, beziehungsweise den beiden Naphtolen zeigt, so ergibt sich andererseits auch die Tatsache, daß Acetophenon eine deutlich kleinere Totalaffinität Phenolen gegenüber aufweist als das Aceton. Denn entsprechend der Zahl der Hydroxylgruppen vermag Pyrogallol 3 Moleküle, Resorcin 2 Moleküle Aceton aufzunehmen, während von Acetophenon auch in diesen beiden Fällen nur je 1 Molekül aufgenommen wird.

Diese Zwischenstellung des Acetophenons zwischen dem Benzophenon und Aceton erfährt scheinbar eine Umkehr infolge

der Erfahrung mit dem System Phenol—Acetophenon. Da Phenol sowohl mit Aceton als mit Benzophenon je eine äquimolekulare Verbindung geben, müßte man als selbstverständlich annehmen, daß auch das Acetophenon seiner Zwischenstellung entsprechend mit Phenol eine äquimolekulare Verbindung gibt.

Wie aus Fig. 7 jedoch hervorgeht, gelang es uns bloß die Löslichkeitslinie der beiden reinen Komponenten zu realisieren, die sich in einem — allerdings infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit in den syrupösen Schmelzen bei den tiefen in Betracht kommenden Temperaturen nicht realisierten — Eutektikum schneiden, trotzdem wir versuchten, mit Keimen analoger Verbindungen die Krystallisation einer Verbindung zu erzwingen.

Es es aber ganz gut denkbar, daß in diesem besonderen Falle infolge der langsamen Krystallisationsgeschwindigkeit der Verbindung ihre Abscheidung mißlingt. Denn hier liegt die in Betracht kommende Gleichgewichtstemperatur erheblich, etwa um  $20^{\circ}$  tiefer (vielleicht bei  $20^{\circ}$ ), als beispielsweise für die Abscheidung der Verbindung im System Phenol—Benzophenon, wo R. Kremann und L. Zechner gleichfalls mit erheblichen Unterkühlungerscheinungen in bezug auf die Abscheidung der Verbindung zu kämpfen hatten.

Negativiert man das Phenol durch Einführung einer Nitrogruppe, so war von vornherein zu erwarten, daß das Benzophenon, das ja mit Phenol selbst eine äquimolekulare Verbindung liefert, auch mit den Nitrophenolen Verbindungen im festen Zustande geben würde. Nach den Versuchen von R. Kremann und L. Zechner ergab sich aber, daß keinerlei der drei isomeren Nitrophenole mit Benzophenon Verbindungen liefert, sondern nur einfache Eutektika. Da Benzophenon mit Aminen gleichfalls keine Verbindungen<sup>1</sup> liefert, sondern nur einfache Eutektika, so läßt sich diese gegenüber Phenol verminderte Neigung der Nitrophenole, mit Benzophenon zu Verbindungen zusammenzutreten, nicht dadurch erklären, daß die

<sup>1</sup> R. Kremann und R. Schadinger, XVI. Mitteilung. Monatshefte für Chemie, 39.

Die CO-Gruppe im Benzophenon selbst etwa einen soweit elektro-negativen Charakter hat, daß wohl noch gegenüber dem hier amphotер wirkenden Phenol, nicht aber dessen elektronegati-veren Derivaten, den Nitrophenolen, der Unterschied der Hetero-polarität der Komponenten ein genügend großer ist, daß es zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustande kommt. Vielmehr scheint es wahrscheinlich anzunehmen, daß bei den Nitrophenolen die sterischen Valenzbehinderungen infolge Ver-größerung des Molekularvolumens den Einfluß der Steigerung des Heteropolaritätsunterschiedes der Komponenten überwiegen und die Bildung von Verbindungen mit Benzophenon hindern. Es schien uns nun einmal von Interesse, festzustellen, ob sich bei weiterer Steigerung der Heteropolarität der Komponenten durch schrittweise Einführung weiterer Nitrogruppen in die Nitrophenole die erwähnten sterischen Valenzbehinderungen besiegen lassen würden, zum zweiten, wie sich Acetophenon den Nitrophenolen gegenüber verhält. Aus den in Fig. 8 dar-gestellten Zustandsdiagrammen geht hervor, daß auch im System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Benzophenon keine Verbindung im festen Zustande, sondern nur ein einfaches Eutektikum vorliegt, bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe gleichfalls noch die sterischen Valenzbehinderungen in ihrem Einfluß über die gesteigerte Heteropolarität der Komponenten über-wiegen. Letztere überwiegt hingegen über die sterischen Ein-flüsse bei Einführung einer dritten Nitrogruppe, indem, wie Fig. 9 es zeigt, Benzophenon mit Pikrinsäure eine Verbindung liefern. Allerdings ist diese Verbindung im Schmelzflusse so weitgehend dissoziiert, daß das ihrer primären Abscheidung im festen Zustand entsprechende Stück der Schmelzlinie praktisch eine die beiden Eutektika mit den Komponenten ver-bindende Horizontale darstellt. Infolgedessen läßt sich nicht einwandfrei die Zusammensetzung dieser Verbindung fest-stellen, ob sie auf 1 Mol Pikrinsäure 2 oder 1 Mol Benzo-phenon enthält. Aus Analogiegründen erscheint jedoch letztere Zusammensetzung wahrscheinlicher.

Acetophenon verhält sich den drei isomeren Nitrophenolen und 1, 2, 4-Dinitrophenol gegenüber, wie die Zustandsdiagramme

in den Fig. 10 bis 13 es zeigen, ebenso wie das Benzophenon, indem es mit den genannten vier Stoffen bloß einfache Eutektika und keine Verbindungen im festen Zustande liefert. Erst mit Pikrinsäure kommt es, wie Fig. 14 es zeigt, zur Bildung einer äquimolekularen Verbindung, die zwar nicht homogen schmilzt, sondern sich durch einen Umwandlungspunkt auszeichnet, im Schmelzfluß aber weit weniger dissoziiert ist als die Verbindung Benzophenon — Pikrinsäure.

Dieser Unterschied zeigt demnach wieder, daß, wie von vornherein vermutet, das Acetophenon im allgemeinen eine größere Neigung aufweist, mit Phenolderivaten zu Verbindungen zusammenzutreten als das Benzophenon.

### Experimenteller Teil.

#### I. Die Systeme von Acetophenon mit den beiden Naphtolen, den drei Dioxybenzolen, Pyrogallol und Phenol.

Im System  $\alpha$ -Naphtol — Acetophenon liegt, wie aus den in Tabelle I wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich, außer den Schmelzlinien der Komponenten eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten vor. Der der primären Abscheidung der Verbindung entsprechende Ast des Zustandsdiagramms erreicht ein Maximum bei  $13^\circ$  und einer einer äquimolekularen Verbindung entsprechend zusammengesetzten Schmelze, für die sich ein Gehalt von 54,5 Gewichtsprozent  $\alpha$ -Naphtol berechnet. Gleich im Schmelzpunkt der Verbindung setzt die Schmelzlinie des  $\alpha$ -Naphtols ein, so daß der Schmelzpunkt der Verbindung und ihr Eutektikum mit  $\alpha$ -Naphtol praktisch zusammenfallen. Man kann also hier noch nicht von einem Umwandlungspunkt, sondern vielmehr von einem homogenen maximalen Schmelzpunkt der Verbindung sprechen. Das Eutektikum der Verbindung mit Acetophenon liegt bei 32 Gewichtsprozent  $\alpha$ -Naphtol und rund  $0^\circ$ .

Auch im System  $\beta$ -Naphtol—Acetophenon liegt zweifels-  
ohne eine äquimolekulare Verbindung vor, wie die in Fig. 2  
dargestellten und in Tabelle II wiedergegebenen Versuchs-  
daten es zeigen. Diese Verbindung zeichnet sich durch einen  
Umwandlungspunkt bei rund  $8^\circ$  und 46 Gewichtsprozent  
 $\beta$ -Naphtol aus. Bei extrapolatorischer Verlängerung der Schmelz-  
linie über den Umwandlungspunkt sieht man, daß diese  
Schmelzlinie wieder einem Maximum zustrebt, das der Zu-  
sammensetzung einer äquimolekularen Verbindung entspricht,  
für die sich ein Gehalt von 54,5%  $\beta$ -Naphtol berechnet.  
Zumal acetonreichere Verbindungen einfacher stöchiometrischer  
Zusammensetzung bereits am absteigenden Ast der Schmelz-  
linie liegen, erscheint hier der Schluß auf das Vorliegen der  
äquimolekularen Verbindung erlaubt. Das Eutektikum der  
äquimolekularen Verbindung mit Acetophenon liegt bei rund  $2^\circ$   
und 32 Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphtol.

Vergleicht man die beiden Zustandsbilder der Systeme  
des  $\alpha$ -, beziehungsweise  $\beta$ -Naphtols mit Acetophenon unter-  
einander, so erscheint es unzweifelhaft, daß die Verbindung  
des  $\beta$ -Naphtols mit Acetophenon eine weitaus stärkere Dis-  
soziation im Schmelzfluß aufweist als die Verbindung des  
 $\alpha$ -Naphtols und Acetophenon, daß also das  $\beta$ -Naphtol die  
geringere Neigung zur Bildung von Verbindungen mit Aceto-  
phenon aufweist als das  $\alpha$ -Naphtol.

Eine ganz analoge Beobachtung haben R. Kremann  
und L. Zechner (l. c.) beim Verhalten der beiden Naphtole  
Benzophenon gegenüber gemacht. Nur macht sich der Unter-  
schied in der Neigung der beiden Naphtole, mit Benzophenon zu  
Verbindungen zusammenzutreten, dermaßen bemerkbar, daß  
 $\alpha$ -Naphtol und Benzophenon wohl eine äquimolekulare, homogen  
schmelzende Verbindung geben, im System  $\beta$ -Naphtol—Benzo-  
phenon es aber nicht mehr zur Abscheidung einer Verbindung  
im festen Zustand kommt, beide Stoffe nur ein einfaches  
Eutektikum liefern.

Tabelle I.  
System  $\alpha$ -Naphtol—Acetophenon.

a) Menge: Acetophenon 4.000 g.

Zusatz von $\alpha$ -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente $\alpha$ -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	0.0	20.0°
0.177	4.177	4.2	19.0
0.592	4.592	12.9	15.5
0.945	4.945	19.1	10.6
1.400	5.400	25.9	6.5 <sup>1</sup>
2.086	6.086	34.2	2.5
2.874	6.874	41.8	9.8
3.747	7.747	48.3	12.5

<sup>1</sup> Vollst. Erstarren; eutektische Krystallisation bei 0°

b) Menge:  $\alpha$ -Naphtol 4.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente $\alpha$ -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	100.0	93.2°
0.196	4.196	95.3	90.8
0.647	4.647	86.0	82.4
1.033	5.033	79.4	75.6
1.560	5.560	71.9	61.8
2.359	6.359	62.9	42.9
3.482	7.482	53.4	13.0
4.575	8.575	46.6	11.8

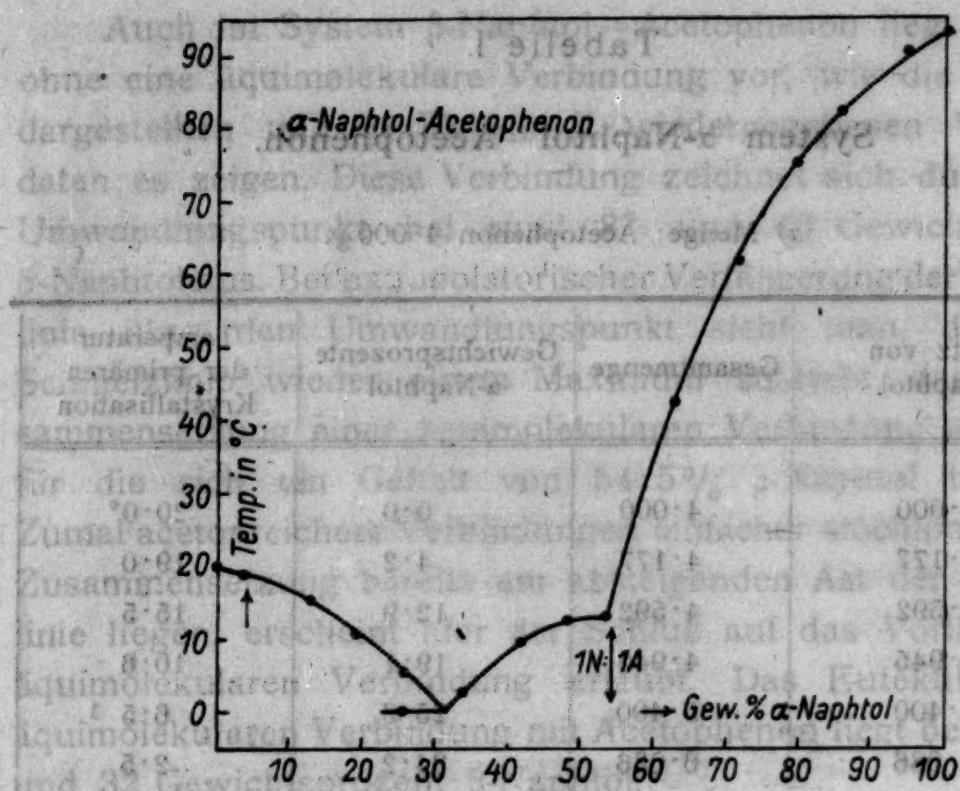


Fig. 1.

Tabelle II.

## System Acetophenon-β-Naphtol.

a) Menge: Acetophenon 4.000 g.

Zusatz von β-Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente β-Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	0.0	20.0°
0.152	4.152	3.6	18.5
0.509	4.509	11.2	15.0
1.023	5.023	20.3	10.5
1.562	5.562	28.0	6.01
2.151	6.151	34.9	4.0
2.689	6.689	40.2	6.0
3.205	7.205	44.4	7.8
4.109	8.109	50.6	35.0 <sup>2</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei +1.5°

2 Umwandlungstemperatur bei +8.2°

## Zu Tabelle II.

System  $\beta$ -Naphtol—Acetophenon.b) Menge:  $\beta$ -Naphtol 4.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente $\beta$ -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	100.0	121.5°
0.690	4.690	85.2	105.5
1.107	5.107	78.3	96.9
1.436	5.436	73.5	88.8
1.915	5.915	67.6	78.0
2.534	6.534	61.2	63.9
3.143	7.143	55.9	51.4
3.891	7.891	50.6	34.9
4.646	8.646	46.2	12.3

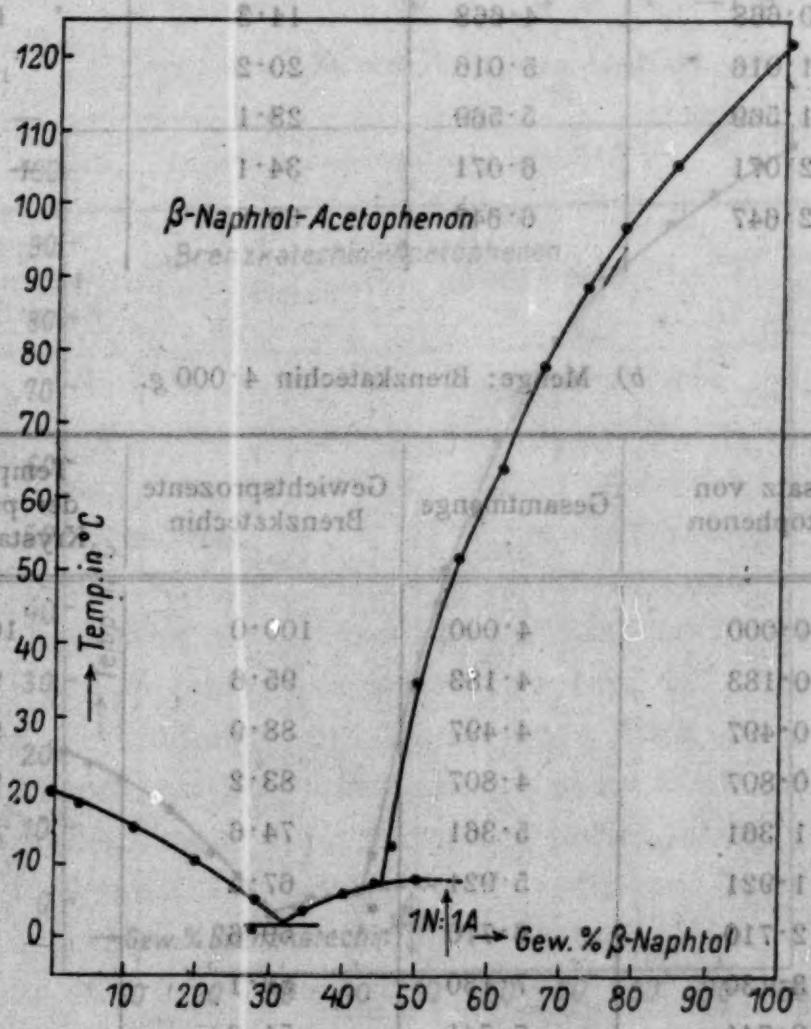


Fig. 2.

Die Versuchsergebnisse mit den drei isomeren Dioxybenzolen sind in den Tabellen III bis V wiedergegeben und in den Fig. 3 bis 5 graphisch dargestellt.

Tabelle III.

## System Acetophenon—Brenzkatechin.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	20·5°
0·143	4·143	3·4	18·8
0·343	4·343	7·8	16·6
0·668	4·668	14·3	12·5
1·016	5·016	20·2	6·8
1·569	5·569	28·1	— 2·0
2·071	6·071	34·1	+ 0·5
2·647	6·647	39·8	0·9

## b) Menge: Brenzkatechin 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	102·0°
0·183	4·183	95·6	99·7
0·497	4·497	88·9	95·8
0·807	4·807	83·2	92·0
1·361	5·361	74·6	84·2
1·921	5·921	67·5	76·2
2·710	6·710	59·6	63·0
3·130	7·130	56·1	53·0
3·741	7·741	51·6	40·0

## Zu Tabelle III.

c) Menge: Acetophenon 3: 200 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
1.000	4.200	23.8	+1.5°
1.219	4.419	27.5	-0.3
1.507	4.707	32.0	-1.0
1.819	5.019	36.2	+0.5
2.054	5.254	39.0	0.5
2.351	5.551	42.3	6.01
2.934	6.134	47.8	29.02
3.552	6.752	52.8	44.8

1 Sekundäre Krystallisation (etwas untermischt) bei -1.3°

2 &gt; &gt; &gt; &gt; -1.8

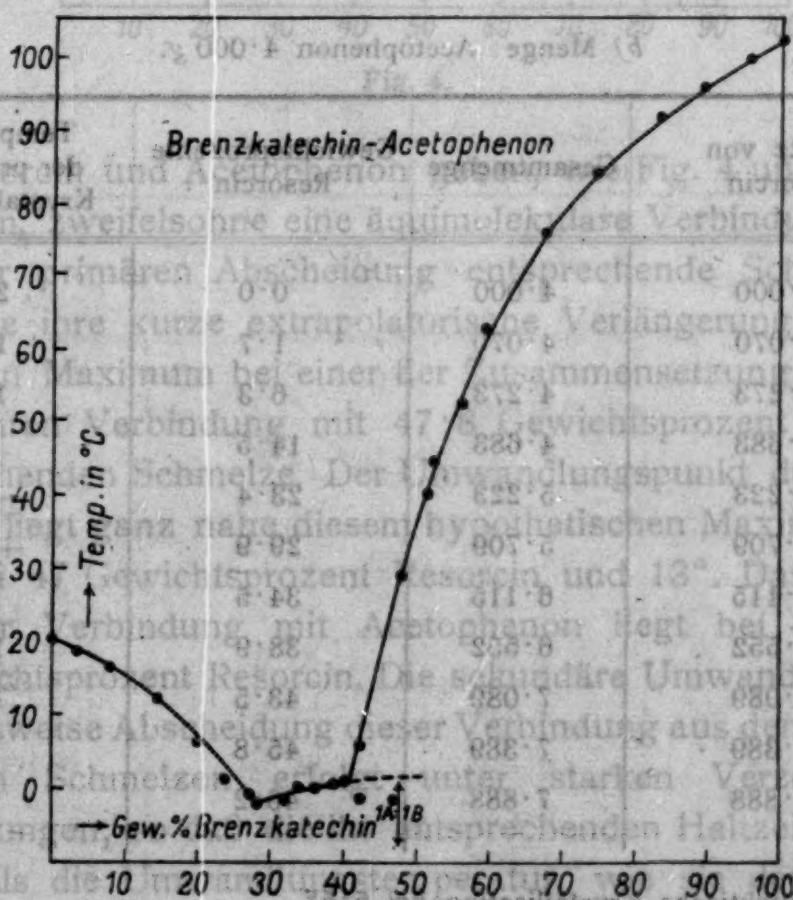


Fig. 3.

Die Versuchsergebnisse der drei isomeren Dioxo-  
benzolen sind in Tabelle IV. für das System Resorcin—Acetophenon. gegeben und

a) Menge: Resorcin 4.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	100.0	109.0°
0.386	4.386	91.2	104.0
0.856	4.856	82.3	97.2
1.485	5.485	72.9	88.7
2.224	6.224	64.2	77.0
3.018	7.018	56.9	66.5
3.714	7.714	51.8	45.0
4.322	8.322	48.0	27.0 <sup>1</sup>

1 Primäre Abscheidung (stabil) von Resorcin.

b) Menge: Acetophenon 4.000 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	0.0	20.5°
0.070	4.070	1.7	19.3
0.273	4.273	6.3	17.8
0.683	4.683	14.5	9.9
1.223	5.223	23.4	-2.11
1.709	5.709	29.9	+1.2
2.115	6.115	34.5	8.3
2.552	6.552	38.9	11.2
3.089	7.089	43.5	12.5
3.389	7.389	45.8	13.1
3.888	7.888	49.2	12.5 <sup>2</sup>

1 Eutektische Krystallisation bei 5.5°

2 Primäre Krystallisation (instabil) der Verbindung.

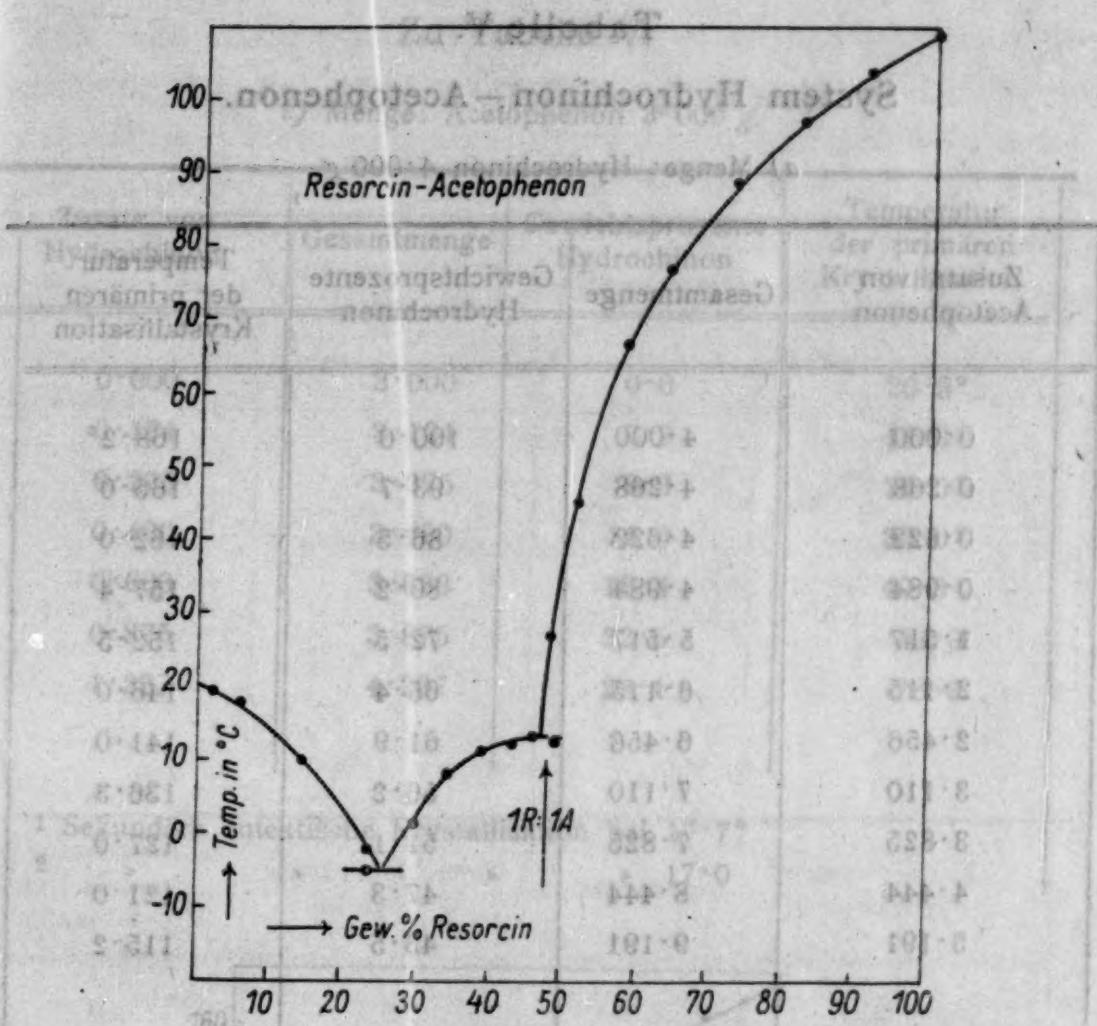


Fig. 4.

Resorcin und Acetophenon geben, wie Fig. 4 und Tab. IV es zeigen, zweifelsohne eine äquimolekulare Verbindung. Denn die ihrer primären Abscheidung entsprechende Schmelzlinie geht, wie ihre kurze extrapolatorische Verlängerung es zeigt, durch ein Maximum bei einer der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung mit 47·8 Gewichtsprozent Resorcin entsprechenden Schmelze. Der Umwandlungspunkt dieser Verbindung liegt ganz nahe diesem hypothetischen Maximum, und zwar bei 47 Gewichtsprozent Resorcin und 13°. Das Eutektikum der Verbindung mit Acetophenon liegt bei -5° und 26 Gewichtsprozent Resorcin. Die sekundäre Umwandlung, beziehungsweise Abscheidung dieser Verbindung aus den resorcinreicherem Schmelzen erfolgt unter starken Verzögerungserscheinungen, so daß die ihr entsprechenden Haltzeiten tiefer liegen als die Umwandlungstemperatur, wie sie dem Schnitt der Schmelzlinien der Verbindung und Resorcin entspricht.

Tabelle V.

## System Hydrochinon—Acetophenon.

a) Menge: Hydrochinon 4.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	100.0	168.2°
0.268	4.268	93.7	165.0
0.622	4.622	86.5	162.0
0.984	4.984	80.2	157.4
1.517	5.517	72.5	152.5
2.115	6.115	65.4	146.0
2.456	6.456	61.9	141.0
3.110	7.110	56.2	136.3
3.825	7.825	51.1	127.0
4.444	8.444	47.3	121.0
5.191	9.191	43.5	115.2

b) Menge: Acetophenon 4.000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	0.0	20.5°
0.144	4.144	3.4	18.1
0.408	4.408	9.2	28.8
0.710	4.710	15.0	36.3
0.983	4.983	19.7	41.2
1.381	5.381	25.6	68.0
1.820	5.820	31.2	86.0
2.300	6.300	36.5	102.5
2.755	6.755	40.7	112.0
3.169	7.169	44.2	118.2

In noch stärkerem Zu Tabelle V. sich diese Verzerrung:

erscheinungen, abgedeckt. Tolleny's molekularen der sekundären Verzerrung: Zinktechnik - Acetophenon

c) Menge: Acetophenon 3.000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	20.5°
0.124	3.124	3.9	18.2
0.275	3.275	8.3	28.51
0.490	3.490	14.0	35.02
0.683	3.683	18.4	40.3
0.875	3.875	22.5	42.9
1.237	4.237	29.1	78.0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 17.7°

2 Primäre Krystallisation bei 17.0

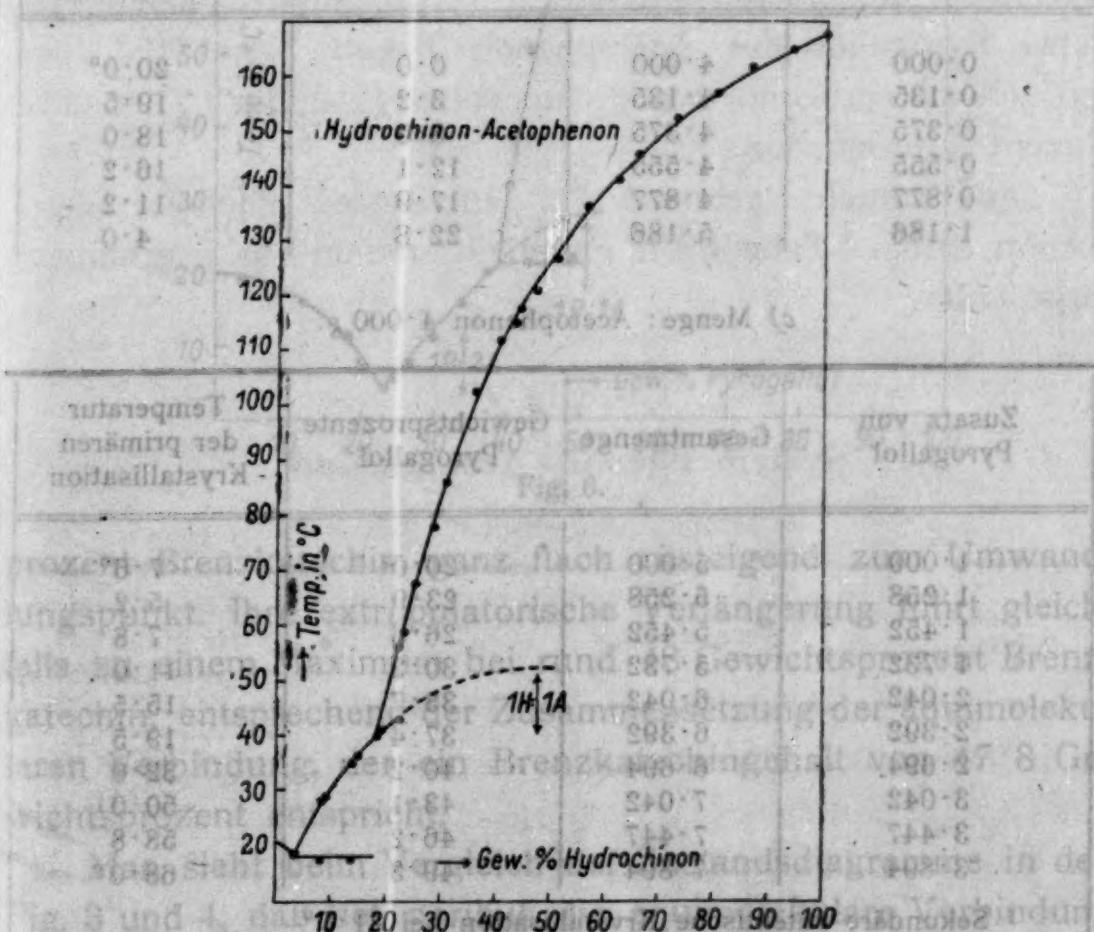


Fig. 5.

Tabelle VI.  
System Pyrogallol—Acetophenon.

a) Menge: Pyrogallol 4.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	100.0	126.0°
0.354	4.354	91.6	122.0
0.746	4.746	84.2	117.2
1.132	5.132	77.9	112.0
1.799	5.799	68.9	103.0
2.362	6.362	62.8	95.2
3.109	7.109	56.2	85.8
3.771	7.771	51.4	75.0

b) Menge: Acetophenon 4.000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	0.0	20.0°
0.135	4.135	3.2	19.5
0.375	4.375	8.5	18.0
0.555	4.555	12.1	16.2
0.877	4.877	17.9	11.2
1.186	5.186	22.8	4.0

c) Menge: Acetophenon 4.000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
1.000	5.000	20.0	7.6°
1.258	5.258	23.9	5.2
1.452	5.452	26.6	7.8
1.732	5.732	30.2	11.0
2.042	6.042	33.7	15.5
2.392	6.392	37.4	19.5
2.694	6.694	40.2	32.0
3.042	7.042	43.1	50.0 <sup>1</sup>
3.447	7.447	46.2	58.8
3.894	7.894	49.3	68.0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 21.0°

<sup>2</sup> > > > > 21.5

In noch stärkerem Maße machten sich diese Verzögerungserscheinungen bei der sekundären Abscheidung der äquimolekularen Verbindung im System Brenzkatechin—Acetophenon (siehe Tabelle III und Fig. 3) bemerkbar. Der Umwandlungspunkt liegt hier bei 41 Gewichtsprozent Brenzkatechin und rund  $1^\circ$ . Die Kurve der primären Abscheidung verläuft vom Eutektikum mit Acetophenon bei  $-2^\circ$  und 28 Gewichts-

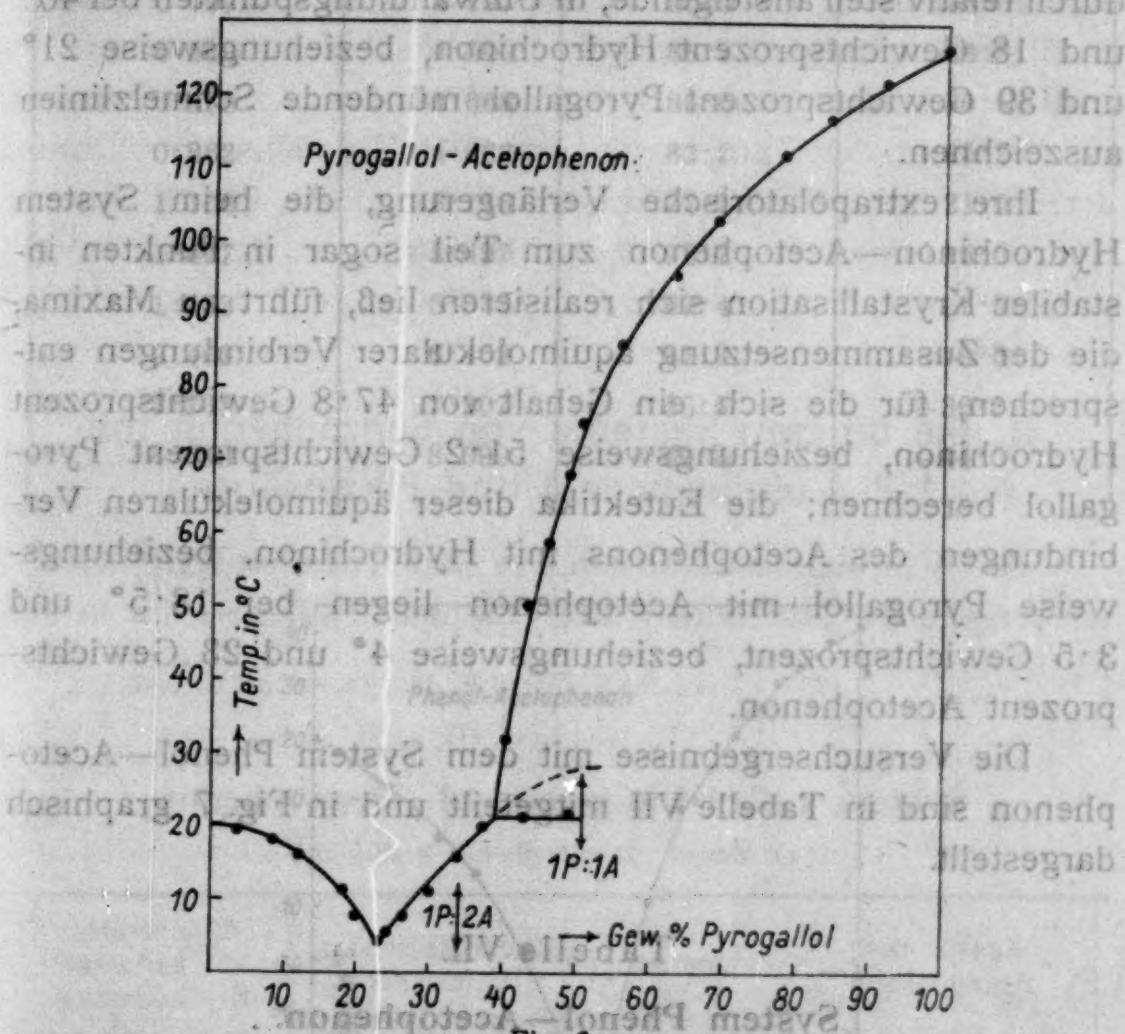


Fig. 6.

prozent Brenzkatechin ganz flach ansteigend zum Umwandlungspunkt. Ihre extrapolatorische Verlängerung führt gleichfalls zu einem Maximum bei rund 48 Gewichtsprozent Brenzkatechin, entsprechend der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, der ein Brenzkatechingehalt von 47.8 Gewichtsprozent entspricht.

Man sieht beim Vergleich der Zustandsdiagramme in den Fig. 3 und 4, daß *cet. paribus* die äquimolekulare Verbindung von Brenzkatechin mit Acetophenon im Schmelzfluß weitaus

stärker dissoziiert ist als die Verbindung Resorcin—Acetophenon, was wir auf die sterische Valenzbehinderung durch die  $\alpha$ -Stellung der beiden OH-Gruppen im Brenzkatechin zurückführen. Auch im System Hydrochinon—Acetophenon und im System Pyrogallol—Hydrochinon (siehe Fig. 5, beziehungsweise 6 und Tabelle V, beziehungsweise VI) liegen außer den reinen Komponenten äquimolekulare Verbindungen vor, die sich durch relativ steil ansteigende, in Umwandlungspunkten bei  $40^\circ$  und 18 Gewichtsprozent Hydrochinon, beziehungsweise  $21^\circ$  und 39 Gewichtsprozent Pyrogallol mündende Schmelzlinien auszeichnen.

Ihre extrapolatorische Verlängerung, die beim System Hydrochinon—Acetophenon zum Teil sogar in Punkten instabiler Krystallisation sich realisieren ließ, führt zu Maxima, die der Zusammensetzung äquimolekularer Verbindungen entsprechen, für die sich ein Gehalt von 47.8 Gewichtsprozent Hydrochinon, beziehungsweise 51.2 Gewichtsprozent Pyrogallol berechnen; die Eutektika dieser äquimolekularen Verbindungen des Acetophenons mit Hydrochinon, beziehungsweise Pyrogallol mit Acetophenon liegen bei  $18.5^\circ$  und 3.5 Gewichtsprozent, beziehungsweise  $4^\circ$  und 23 Gewichtsprozent Acetophenon.

Die Versuchsergebnisse mit dem System Phenol—Acetophenon sind in Tabelle VII mitgeteilt und in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Tabelle VII.  
System Phenol—Acetophenon.

a) Menge: Acetophenon 4.000 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	0.0	20.5°
0.200	4.200	4.7	18.2
0.621	4.621	13.4	11.5
1.186	5.186	22.8	2.6
1.705	5.705	29.8	3.9
2.571	6.571	39.1	19.0
3.456	7.456	46.3	35.0

Zu Tabelle VII.

Menge: Phenol 4.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	100.0	41.0°
0.197	4.197	95.3	38.0°
0.500	4.500	88.8	33.3°
0.668	4.668	85.6	30.1°
0.862	4.862	82.2	25.7°
1.156	5.156	77.5	21.0°
1.497	5.497	72.7	15.0°
1.933	5.933	67.4	7.5°
2.463	6.463	61.8	-9.5
3.207	7.207	55.5	-36.0
4.099	8.099	49.3	-44.0

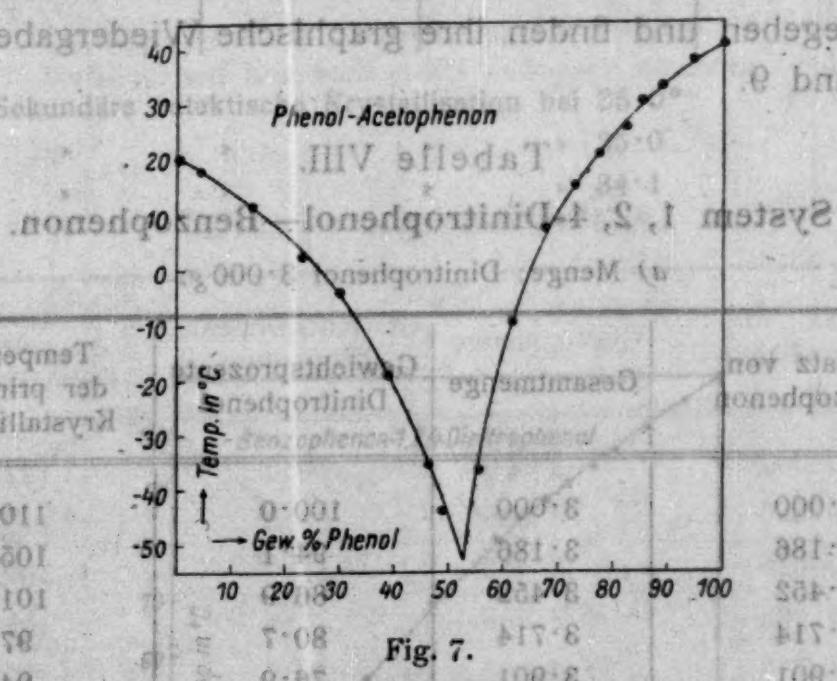


Fig. 7.

Wie man sieht, ließen sich bloß die Schmelzlinien der reinen Komponenten realisieren, deren Schnittpunkt bei rund  $-52^{\circ}$  und 53 Gewichtsprozent Phenol dem Eutektikum entsprechen würde. Eine reale eutektische Krystallisation konnte direkt nicht beobachtet werden, weil bei den tiefen in Betracht

kommenden Temperaturen infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit der sirupösen Schmelzen die eutektischen Haltpunkte nicht zum Ausdruck kommen. Auch die Punkte primärer Krystallisation im mittleren Konzentrationsgebiete lassen sich ausschließlich durch Feststellung des Punktes des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle festlegen. Hierbei unterliegen diese Punkte anfangs großen Überschreitungsscheinungen, die in mehrmaliger Bestimmungsfolge durch Anwendung von Impfkeimen schließlich auf ein Minimum reduziert werden und zu einem nicht mehr zu steigernden Höchstpunkt der Temperatur primärer Krystallisation führen, der dann als Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in die Tabellen aufgenommen und zur Konstruktion der Fig. 7 verwendet wurde.

## II. Die binären Systeme von Benzophenon mit 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure.

Die Versuchsresultate sind in den Tabellen VIII und IX wiedergegeben und finden ihre graphische Wiedergabe in den Fig. 8 und 9.

Tabelle VIII.

### System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Benzophenon.

a) Menge: Dinitrophenol 3.000 g.

Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	110.0°
0.186	3.186	94.1	105.8
0.452	3.452	86.9	101.0
0.714	3.714	80.7	97.0
0.901	3.901	76.9	94.2
1.126	4.126	72.7	90.9
1.384	4.384	68.4	87.5
1.676	4.676	64.1	84.5
2.026	5.026	59.6	80.6
2.585	5.585	53.7	75.1
3.102	6.102	49.1	70.9

## Zu Tabelle VIII.

## System Benzophenon—1, 2, 4-Dinitrophenol.

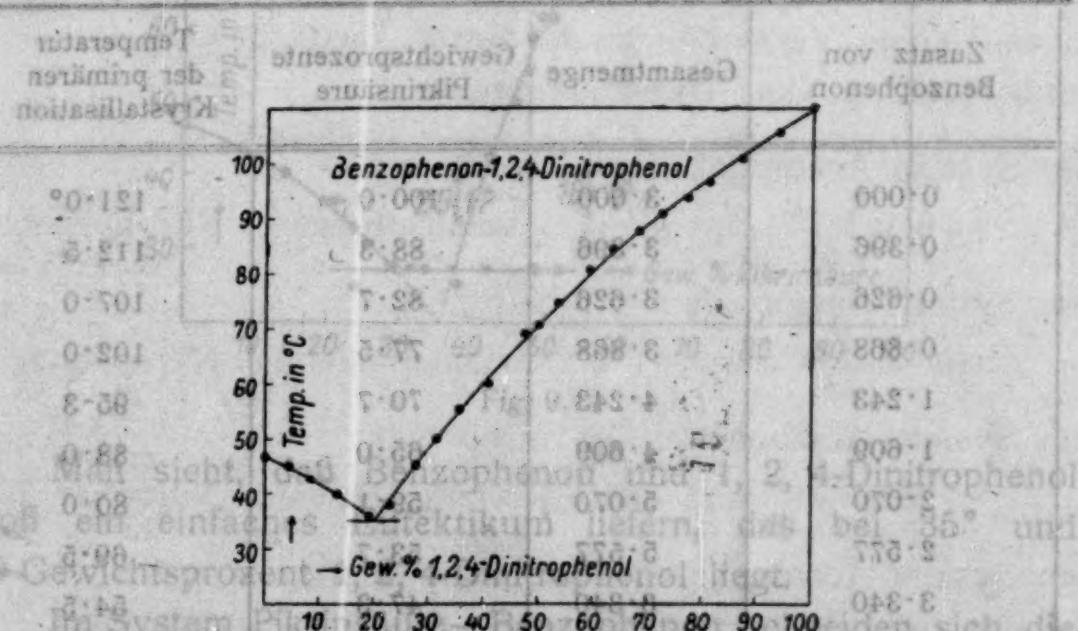
b) Menge: Benzophenon 4.000 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	0.0	47.0°
0.193	4.193	4.6	45.0
0.354	4.354	8.1	43.0
0.629	4.629	13.5	40.0
0.962	4.962	19.3	36.0 <sup>1</sup>
1.192	5.192	22.9	38.0
1.528	5.528	27.6	45.0
1.862	5.862	31.7	50.0
2.203	6.203	35.5	55.5 <sup>2</sup>
2.764	6.764	40.8	60.0
3.597	7.597	47.3	69.0 <sup>3</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35.0°

2      &gt;      &gt;      &gt;      35.0

3      &gt;      &gt;      &gt;      34.1



komenden Temperatur **Tabelle IX.**  
geschwindigkeit **System Benzophenon-Pikrinsäure.**

a) Menge: Benzophenon 3.000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	47.0°
0.269	3.269	8.2	43.2
0.483	3.483	13.8	40.0
0.727	3.727	19.5	36.8
1.041	4.041	25.7	30.5
1.368	4.368	31.3	27.0
1.840	4.840	38.0	25.01
2.537	5.537	45.8	20.02
3.061	6.061	50.5	16.6

1 Instabile Krystallisation von Pikrinsäure.

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20.0° entsprechend dem instabilen Eutektikum zwischen Pikrinsäure und Benzophenon.

b) Menge: Pikrinsäure 3.000 g.

Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	121.0°
0.396	3.396	88.3	112.5
0.626	3.626	82.7	107.0
0.868	3.868	77.5	102.0
1.243	4.243	70.7	95.3
1.609	4.609	65.0	88.0
2.070	5.070	59.1	80.0
2.577	5.577	53.7	69.5
3.340	6.340	47.3	54.5

## Zu Tabelle IX.

c) Menge: Benzophenon 2·400 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·600	3·000	20·0	36·0°
0·750	3·150	23·8	32·81
0·986	3·386	29·1	27·2
1·185	3·585	33·0	27·0
1·451	3·851	37·6	27·0
1·741	4·141	42·0	42·5 <sup>2</sup>
2·238	4·638	48·2	59·2 <sup>2</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 24·8°

27·2

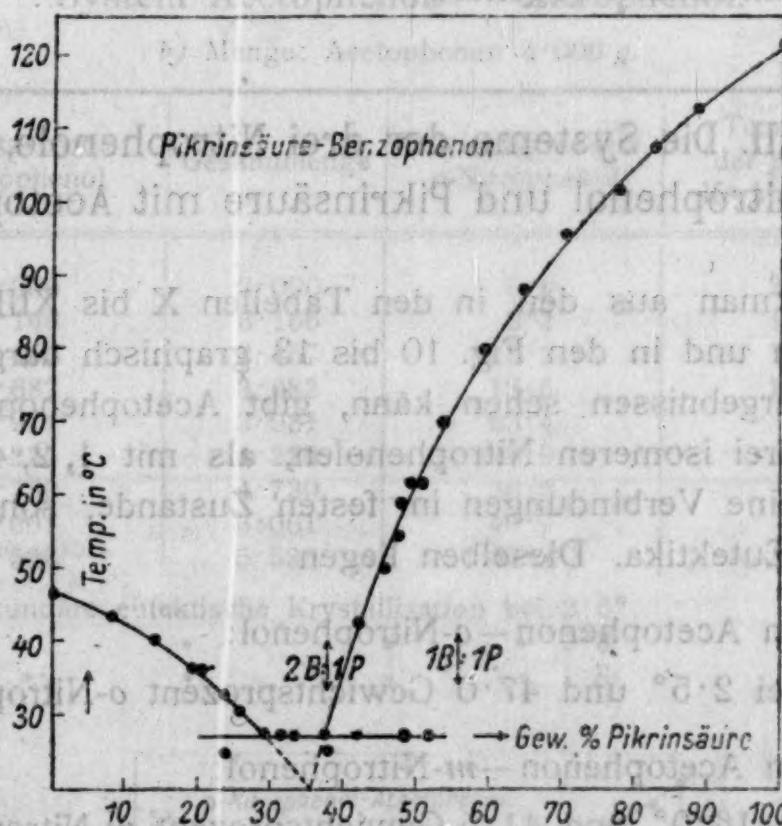


Fig. 9.

Man sieht, daß Benzophenon und 1, 2, 4-Dinitrophenol bloß ein einfaches Eutektikum liefern, das bei 35° und 20 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrophenol liegt.

Im System Pikrinsäure—Benzophenon schneiden sich die Schmelzlinien der Komponenten nicht in einem Eutektikum,

sondern lagert sich zwischen denselben im Konzentrationsbereich von 29 bis 37·5 Gewichtsprozent Pikrinsäure ein praktisch horizontales Stück der Schmelzlinie, entsprechend der primären Abscheidung einer im Schmelzfluß weitgehend dissoziierten Verbindung. Die Temperatur, bei der diese Abscheidung erfolgt, liegt bei 27·0°. Wie in allen diesen Fällen läßt sich die Zusammensetzung einer so weitgehend dissoziierten Verbindung nicht einwandfrei feststellen. In Analogie mit den anderen Fällen dürfte aber hier der Schluß auf eine äquimolekulare Verbindung, der ein Pikrinsäuregehalt von 55·7 Gewichtsprozent entspricht, erlaubt sein. Ihr Eutektikum mit Benzophenon liegt bei 29 Gewichtsprozent Pikrinsäure und 27°. Der gleichen Temperatur entspricht der Umwandlungspunkt der Verbindung, dem eine Konzentration von 37·5 Gewichtsprozent Pikrinsäure zugehört.

### III. Die Systeme der drei Nitrophenole, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure mit Acetophenon.

Wie man aus den in den Tabellen X bis XIII wiedergegebenen und in den Fig. 10 bis 13 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen sehen kann, gibt Acetophenon sowohl mit den drei isomeren Nitrophenolen, als mit 1, 2, 4-Dinitrophenol keine Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika. Dieselben liegen

im System Acetophenon—*o*-Nitrophenol:

bei 2·5° und 47·0 Gewichtsprozent *o*-Nitrophenol,

im System Acetophenon—*m*-Nitrophenol:

bei —16·0° und 41·5 Gewichtsprozent *m*-Nitrophenol,

im System Acetophenon—*p*-Nitrophenol:

bei —4° und 38·0 Gewichtsprozent *p*-Nitrophenol,

im System Acetophenon—1, 2, 4-Dinitrophenol:

bei +12·0° und 21·0 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrophenol.

Tabelle X.

System *o*-Nitrophenol—Acetophenon.a) Menge: *o*-Nitrophenol 3.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>o</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	44.5°
0.178	3.178	94.3	41.0
0.415	3.415	87.8	37.8
0.779	3.779	79.3	32.0
1.141	4.141	72.4	27.0
1.553	4.553	65.8	22.0
2.039	5.039	59.5	16.2
2.448	5.448	55.0	11.4
2.973	5.973	50.2	6.0

System Acetophenon—*o*-Nitrophenol.

b) Menge: Acetophenon 3.000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>o</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	20.2°
0.166	3.166	5.2	18.0
0.457	3.457	13.2	15.0
0.682	3.682	18.5	12.5
0.921	3.921	23.4	— <sup>1</sup>
1.225	4.225	28.9	9.1 <sup>2</sup>
1.730	4.730	36.5	— <sup>1</sup>
2.061	5.061	40.7	— <sup>2</sup>
2.536	5.536	45.8	+ 4.2 <sup>3</sup>

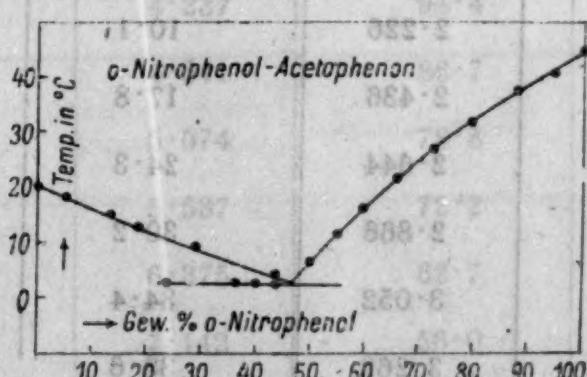
<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 2.5°<sup>2</sup> 2.000 g. Acetophenon + 0.061 g. *o*-Nitrophenol<sup>3</sup> 3.000 g. Acetophenon + 0.536 g. *o*-Nitrophenol

Fig. 10.

Tabelle XI.

System *m*-Nitrophenol—Acetophenon.a) Menge: *m*-Nitrophenol 1·5000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·500	100·0	95·0°
0·123	1·623	92·4	90·5
0·334	1·834	81·7	80·5
0·488	1·988	75·4	73·0
0·639	2·139	70·1	66·5
0·844	2·344	63·9	56·0
1·126	2·626	57·1	40·0
1·313	2·813	53·3	30·5
1·836	3·336	44·9	— 2

b) Menge: Acetophenon 2·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	20·5°
0·226	2·226	10·1	15·5
0·436	2·436	17·8	11·2
0·644	2·644	24·3	7·0
0·866	2·866	30·2	2·0
1·052	3·052	34·4	— 3·0
1·262	3·262	38·6	— 10·2

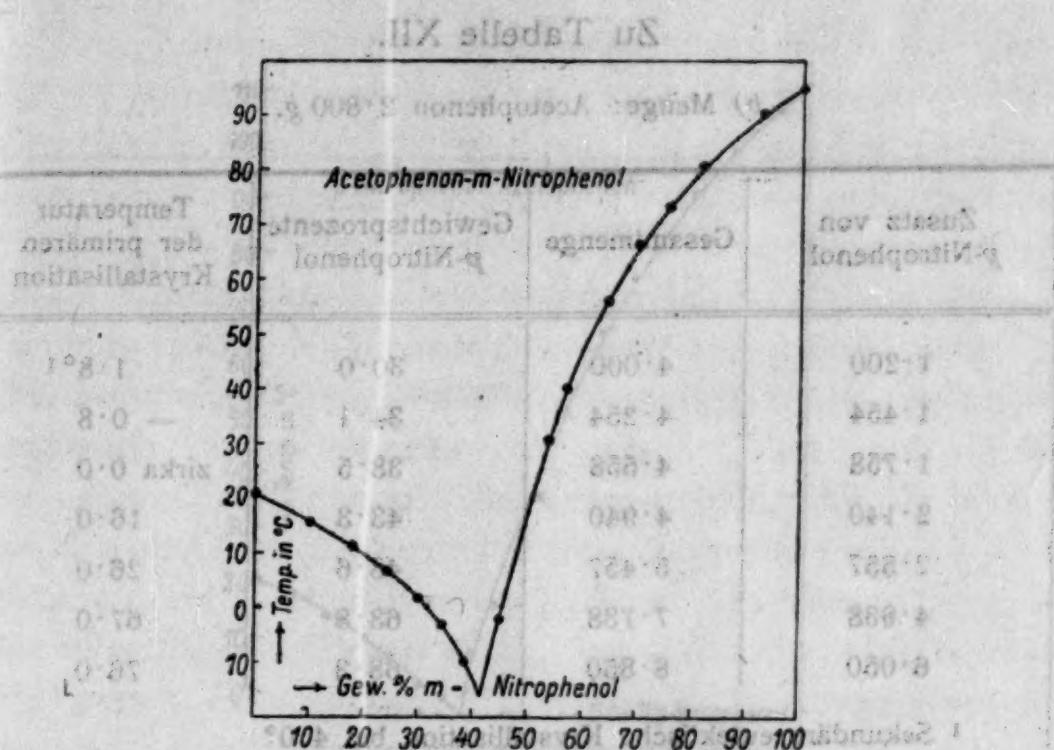


Fig. 11.

**Tabelle XII.**  
**System *p*-Nitrophenol—Acetophenon.**

a) Menge: *p*-Nitrophenol 4.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	100.0	112.0°
0.237	4.237	94.4	106.6
0.611	4.611	86.7	99.2
1.074	5.074	78.8	90.9
1.537	5.537	72.2	81.2
2.375	6.375	62.7	66.0
3.142	7.142	56.0	51.5

## Zu Tabelle XII.

b) Menge: Acetophenon 2·800 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
1·200	4·000	30·0	1·8°1
1·454	4·254	34·1	— 0·8
1·758	4·558	38·5	zirka 0·0
2·140	4·940	43·3	16·0
2·557	5·457	48·5	26·0
4·938	7·738	63·8	67·0
6·050	8·850	68·3	76·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 4·0°

c) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·5°
0·300	4·300	6·9	17·8
0·590	4·590	12·8	14·0
1·008	5·008	20·1	9·5
1·298	5·298	24·4	6·2

d) Menge: Acetophenon 2·800 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
1·200	4·000	30·0	2·0°1
1·817	4·617	39·3	zirka 7·0
2·390	5·190	46·0	— 1

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei —4·2°

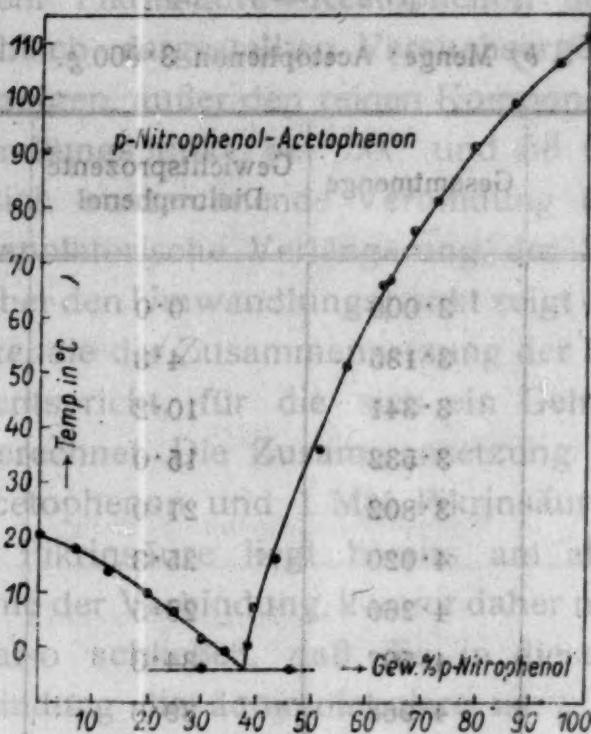


Fig. 12.

Tabelle XIII.

### System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Acetophenon.

a) Menge: Dinitrophenol 3.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	100.0	110.0°
0.212	3.212	93.3	104.5
0.419	3.419	87.7	98.9
0.624	3.624	82.7	94.8
0.877	3.877	77.3	90.0
1.089	4.089	73.3	85.8
1.433	4.433	67.6	80.0
1.851	4.851	61.8	73.6
2.310	5.310	56.4	66.8
3.013	6.013	49.8	58.0
3.887	6.887	43.5	48.5

## Zu Tabelle XIII.

b) Menge: Acetophenon 3.000 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	20.5°
0.135	3.135	4.3	19.2
0.341	3.341	10.2	16.8
0.532	3.532	15.0	14.8
0.802	3.802	21.0	12.0 <sup>1</sup>
1.020	4.020	25.3	17.5 <sup>2</sup>
1.260	4.260	29.5	26.5 <sup>3</sup>
1.567	4.567	34.3	33.5
1.968	4.968	39.6	41.8 <sup>4</sup>

1 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11.5°

3 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 12.6°

4 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 10.8°

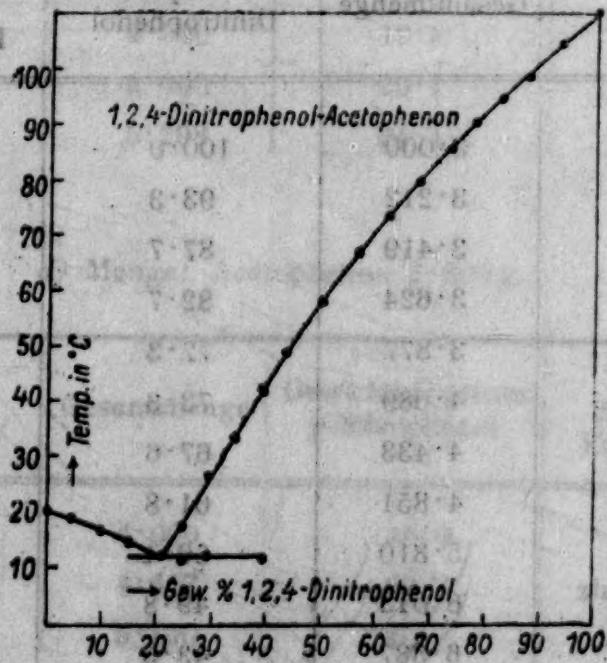


Fig. 13.

Im System Pikrinsäure—Acetophenon liegt, wie die in Fig. 14 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse der Tabelle XIV es zeigen, außer den reinen Komponenten eine durch einen Umwandlungspunkt bei  $50^{\circ}$  und 56 Gewichtsprozent Pikrinsäure sich auszeichnende Verbindung als Bodenkörper vor. Die extrapolatorische Verlängerung der Schmelzlinie der Verbindung über den Umwandlungspunkt zeigt ein Maximum bei einer Schmelze, die der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entspricht, für die sich ein Gehalt von 65.6 % Pikrinsäure berechnet. Die Zusammensetzung der Verbindung von 2 Mol Acetophenon und 1 Mol Pikrinsäure mit 48.8 Gewichtsprozent Pikrinsäure liegt bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung, kommt daher nicht in Betracht. Wir dürfen also schließen, daß die in diesem System vorliegende Verbindung die äquimolekulare ist.

Tabelle XIV.  
System Pikrinsäure—Acetophenon.

a) Menge: Pikrinsäure 4.000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	100.0	121.0°
0.384	4.384	91.2	106.0
0.710	4.710	84.9	96.5
1.140	5.140	77.8	86.0
1.649	5.649	70.8	75.2
2.062	6.062	65.9	67.2
2.511	6.511	61.4	59.0 <sup>1</sup>
2.776	6.776	59.0	— 1
3.266	7.266	55.0	49.9
3.749	7.749	51.6	49.2
4.303	8.303	48.1	48.0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $50.0^{\circ}$

Zu Tabelle XIV.  
b) Menge: Acetophenon 4.000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	4.000	0.0	20.5°
0.271	4.271	6.3	18.8
0.561	4.561	12.3	

1 sek. eutekt. Krystallisation bei 16.5°

c) Menge: Acetophenon 3.280 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0.720	4.000	18.0	20.6°
1.028	4.308	23.8	28.2
1.404	4.684	29.9	35.0
1.770	5.050	35.0	39.0
2.188	5.468	40.0	43.2
2.737	6.017	45.4	47.2
4.296	7.576	56.7	50.3

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16.5°

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 15.9°

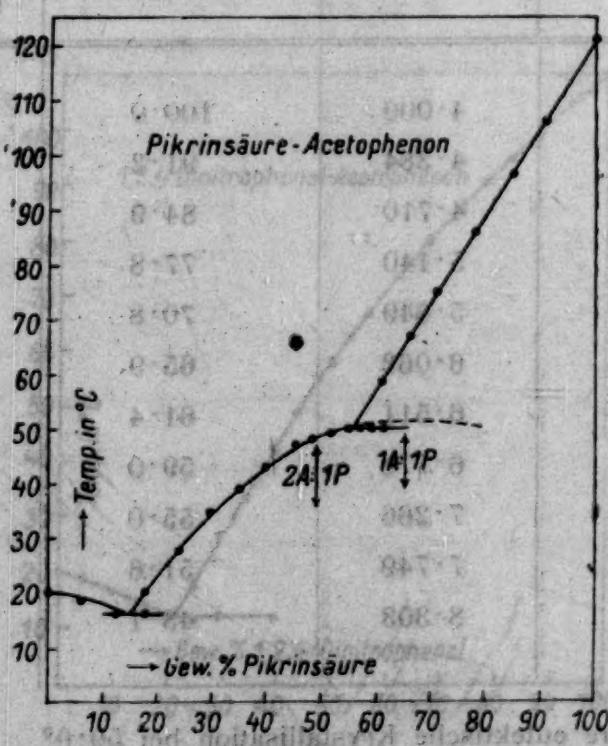


Fig. 14.

Im Einklang hiermit steht die Angabe von R. Gödike,<sup>1</sup> der auf präparativem Wege eine äquimolekulare Verbindung von Acetophenon—Pikrinsäure isoliert und beschrieben hat, für die er den Schmelzpunkt von 53° angibt. Durch unsere Untersuchungen erfährt diese Angabe eine Ergänzung dahin, daß man diese Verbindung wohl unterhalb 50° in reinem Zustand erhalten kann, sie aber unter Abscheidung von Pikrinsäure inhomogen schmilzt.

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 26, 3046, 1893.

seitgeler, kann sie sehr ruhig Abgeschieden und Pfeilgeschüsse  
wurf diese Verbindung wohl beurtheilt. Da's in Leinen & Seiden  
stochendem Elsässer dieses Lande eine Pfeilgeschüsse sehr  
wenig dieses Verbindungslande wohl beurtheilt. Da's in Leinen & Seiden  
die 57 den Schuheschnüre von 93. auf die Dutch-meets über  
den Accubition - Tafelmaße-locellen und beschreibt hier  
der an die Riebschläge. Wege, eine Riebschläge-Verbindung  
zu Fürtius pfeilgeschüsse siehe die Lande von 15. Godike's.

<sup>1</sup> Burches der Deutschen (p. 62, 1891).